ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 JUIN 1907,

PRÉSIDENCE DE M. Henri BECQUEREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur la question de l'origine des mers lunaires.*
Note de MM. **Lœwy** et **Puiseux**.

Ainsi que nous l'avons exposé dans une récente Communication [1] il y a lieu de se demander si des corps circulant autour de la Terre, dans des orbites peu éloignées de celle de la Lune, ont pu se précipiter sur celle-ci, en laissant comme empreintes à sa surface soit les taches relativement sombres désignées d'habitude sous le nom de *Mers*, soit de vastes cavités circulaires.

Pour apprécier le degré de vraisemblance de cette hypothèse, adoptée par d'assez nombreux auteurs, nous avons formé divers Tableaux numériques, que l'on trouvera dans l'Introduction du Mémoire joint au 9e fascicule de l'*Atlas photographique*.

Le premier Tableau fait connaître, pour diverses valeurs de la distance moyenne à la Terre, la vitesse moyenne par rapport soit à la Terre, soit à la Lune, d'un astéroïde circulant autour de la Terre; la masse de l'astéroïde est supposée négligeable en comparaison de celle de notre globe.

Le second indique, pour diverses distances à la Terre, la vitesse d'un astre décrivant autour de la Terre une orbite parabolique.

Le Tableau III fournit l'indication correspondante pour la Lune.

Le quatrième Tableau donne, pour une série de valeurs équidistantes du demi-grand axe, la durée de révolution de corpuscules circulant autour de notre satellite dans des orbites elliptiques.

---

[1] Voir *Comptes rendus* du 3 juin 1907, p. 1193.

Un dernier Tableau donne, pour diverses valeurs de la distance initiale, la vitesse qu'un corps soumis principalement à l'attraction de la Lune doit posséder pour ne point tomber sur sa surface.

Il résulte de la comparaison de ces nombres que des satellites de la Terre dont l'orbite pénétrerait dans la sphère d'attraction de la Lune seront amenés à décrire autour de celle-ci des trajectoires elliptiques, et ne pourront éviter de rencontrer sa surface.

Si, d'autre part, on attribue à l'anneau des corpuscules, de chaque côté de l'orbite, une largeur supérieure à 35 rayons lunaires, toutes les chances sont pour que les satellites extérieurs continuent à graviter autour de la Terre. Veut-on de plus leur imposer le travail mécanique qui correspond à la formation d'une mer, il faut leur donner un diamètre de plusieurs dizaines ou même de plusieurs centaines de kilomètres, ce qui les rendrait fort aisément visibles à l'œil nu. Nous arrivons ainsi à des conséquences en désaccord manifeste avec les faits.

Pour expliquer comment on ne voit plus, à l'heure actuelle, de satellites circulant, conjointement avec la Lune, autour de la Terre, on a la ressource de supposer qu'ils formaient, dès le principe, un anneau étroit, s'étendant à moins de 30 rayons lunaires de part et d'autre de l'orbite. Mais on est conduit à rétrécir encore beaucoup cette dimension transversale si l'on veut que les satellites aient pu contribuer dans une mesure quelconque à la formation des mers. Il devient alors nécessaire que leur capture ait embrassé la longue suite de siècles écoulée entre la formation de l'anneau et la constitution d'une croûte épaisse à la surface de notre satellite. Or, si l'on suppose seulement entre les distances moyennes à la Terre une différence égale au rayon de la Lune, la troisième loi de Kepler montre que les durées de révolution diffèrent déjà de $\frac{1}{145}$ de leur valeur. Des conjonctions se reproduiraient donc après 145 mois lunaires, et la chute sur la Lune ne saurait se faire attendre plus de 12 années. Si l'on voulait la retarder d'un ou deux siècles, période encore insignifiante dans la genèse d'un corps céleste, il faudrait admettre une coïncidence pour ainsi dire rigoureuse des moyens mouvements.

Mais cette hypothèse, déjà invraisemblable, devient elle-même insuffisante dès qu'il n'y a plus de distribution symétrique de la matière sur l'anneau. Une fois la Lune constituée à l'état de satellite prépondérant, son attraction newtonienne agit sans relâche et avec une efficacité croissante pour augmenter la longitude des corps qui la suivent, diminuer la longitude des corps qui la précèdent. Seuls les points diamétralement opposés

se dérobent à son action, mais cet état d'équilibre instable ne peut manquer d'être promptement détruit par suite de l'excentricité de l'orbite et des perturbations inévitables. C'est pour ce motif sans doute que le Ciel ne nous offre, en dehors du cas évidemment très spécial des anneaux de Saturne, aucun exemple d'une orbite elliptique parcourue simultanément par plusieurs corps. Le cas général est, à la vérité, inaccessible au calcul et aucune des simplifications qui pourraient le rendre abordable ne semble ici particulièrement indiquée. Mais on peut se poser un problème élémentaire dont l'analogie avec celui qui nous occupe est évidente, celui de deux points matériels assujettis à décrire sans frottement un même cercle, sollicités vers le centre par une force quelconque et s'attirant mutuellement suivant la loi de Newton. Dans ce cas, en dehors de conditions initiales extrêmement particulières, les deux points arrivent rapidement à se porter l'un vers l'autre avec une vitesse toujours croissante.

Nous restons, en définitive, en présence de deux alternatives seulement, l'une et l'autre fatales à la théorie de l'agglomération. Ou bien l'anneau météorique sera large, comme il arrive pour Saturne et les petites planètes, alors les conjonctions seront fréquentes, les perturbations seront fortes, un certain nombre de corpuscules persisteront indéfiniment à circuler autour de la Terre, et ceux qui tomberont sur la Lune l'atteindront sous des angles d'incidence très variés. Ou bien l'anneau sera très étroit, ce qui rendra les conjonctions plus rares, mais l'absorption n'en sera pas moins complète peu d'années après que la Lune se sera constituée à l'état de satellite prédominant, bien avant qu'elle n'ait pu se former une croûte solide de quelque épaisseur.

Conséquences probables d'une collision. — Concédons même que certains satellites aient pu, en se maintenant par exemple dans la partie diamétralement opposée de l'orbite, éviter plus longtemps la rencontre de la Lune, et demandons-nous quelles seront les suites vraisemblables de cette rencontre. Ici, le principal élément d'appréciation est la connaissance de la vitesse relative. Comme cette vitesse est très faible au début, elle sera au moment du choc voisine de 2500^{m} par seconde. Cette valeur conviendrait pour un corps amené de l'infini par la seule attraction de la planète jusqu'à la surface actuelle sans intervention d'une atmosphère résistante. Elle doit être considérée plutôt comme une limite supérieure. La destruction soudaine d'une pareille quantité de force vive peut, comme l'ont trouvé MM. Gilbert et Woodward, élever de 2000° C. la température du projectile supposé formé de roche volcanique et, par suite, déterminer sa fusion.

Mais il faut noter aussi que la chaleur dégagée se partagerait entre le projectile et la croûte lunaire; de plus une fraction très considérable de la force vive perdue serait convertie en travail mécanique et employée à la désagrégation de l'écorce et du projectile.

Ni l'un ni l'autre, en effet, ne peuvent présenter la cohésion nécessaire pour subir de pareils chocs sans déformation. A cet égard, l'exemple des bolides est instructif. Bien qu'animés de vitesses plus grandes, ils pénètrent dans la croûte terrestre sans subir de fusion, si ce n'est à la surface. Ils se brisent presque toujours en touchant le sol, et on les retrouve froids à l'intérieur. C'est dans ce double travail, creusement du sol et segmentation du projectile, que s'absorbe presque toute la force vive perdue.

En passant au cas de la Lune, nous devons diminuer la vitesse, augmenter énormément les dimensions, supposer une majorité d'incidences obliques. Ce sont autant de chances supplémentaires pour que le projectile se divise en nombreux fragments et pour qu'une portion considérable de sa substance se retrouve à l'état d'excroissance au voisinage du point choqué.

Indications fournies par l'examen des mers de la Lune. — L'aspect des mers de la Lune, de celles au moins qui possèdent des limites précises, est incompatible avec la théorie qui précède. Le projectile ne s'est pas liquéfié en totalité, car nous aurions alors, au lieu d'un contour régulier, un contour sinueux commandé par la nature montagneuse du sol. Il ne s'est point écrasé sur la croûte, à la manière d'une boule de neige lancée contre un mur, car toutes les mers de la Lune sont des bassins déprimés. Il n'a point rebondi comme une balle élastique, ainsi qu'il arrive dans les expériences d'imitation artificielle, car les croûtes planétaires ne se montrent point élastiques sous le choc de corps volumineux, et ceux-ci devraient, pour ne pas abandonner de matière, posséder une cohésion tout à fait invraisemblable. Enfin, il resterait à expliquer la disparition du corps après rebondissement. Une seule supposition reste possible : le projectile aura pénétré en totalité dans l'intérieur de notre satellite.

Mais ce dernier refuge n'est pas davantage tenable. Si un projectile, dont le diamètre atteint le quart ou le cinquième de celui du globe, y pénètre brusquement, une violente réaction du liquide intérieur déplacé inondera autour de l'orifice une aire extrêmement vaste et, plus sûrement encore, il y aura, dans toute l'étendue de l'orifice d'entrée, destruction et effacement absolu du relief antérieur. La première conséquence est incompatible avec la régularité des contours des mers, avec l'établissement de leur

niveau en contrebas des plateaux. La seconde est démentie par la présence, dans toutes les mers sans exception, de vestiges nombreux du relief antérieur, bordures anciennes affaissées, mais encore rattachées au rivage actuel, bourrelets de cirques envahis et nivelés à l'intérieur mais imparfaitement submergés.

Les fragments de remparts, les pitons isolés sont à cet égard encore plus significatifs que les cirques complets, car il est impossible de les expliquer comme formations récentes, et il faut y voir de toute nécessité les témoins d'un système montagneux plus ancien, entraîné avec la mer, à de longs intervalles, dans des affaissements successifs.

S'il est un caractère général qui s'affirme avec persistance dans l'étude du sol lunaire, c'est l'existence de plusieurs niveaux successifs et très différents, répondant chacun à une longue période de stabilité, qui a permis la consolidation d'épaisses nappes liquides. Chacun de ces étages s'est trouvé assez résistant pour subir, sans dénivellation importante, de violentes actions mécaniques accompagnées de ruptures locales dont nous pouvons apprécier l'épaisseur. Il n'y a nulle exagération à compter par centaines de siècles le temps réclamé par ces accroissements successifs de la croûte solide. Et nous voyons qu'aux dépens des plus récents de ces étages, il s'est encore créé soit des mers, soit des grands cirques qu'il n'y a pas lieu de supposer formés autrement que les mers. L'apparition de ces objets caractéristiques s'est continuée bien longtemps après que la Lune s'était constitué une puissante écorce solide. Les théories que nous avons discutées ne fournissent point, sous ce rapport, la latitude nécessaire.

Trois degrés successifs d'épaississement de la croûte sont surtout mis en évidence par l'étude de l'Atlas photographique, sans compter les étages intermédiaires qu'un examen plus détaillé permet de définir, et que nous avons eu l'occasion d'indiquer ailleurs. Le premier étage correspond aux plateaux élevés de la région australe; le second au niveau général des mers, le troisième au fond des grands cirques formés aux dépens des mers elles-mêmes, après leur consolidation. On compte du premier au second étage, comme du second au troisième, tout au moins 3000^{m} de chute, répondant à un retrait de même importance dans le fluide intérieur. Si l'on veut que les projectiles aient contribué aux formations du niveau inférieur, il faut admettre qu'à la même époque ils n'ont pas davantage épargné les plateaux élevés déjà épaissis au point d'être devenus absolument impénétrables. Nous devrions donc trouver en abondance sur la calotte australe non pas seulement des creux et des bourrelets de cirques,

mais des accumulations coniques de débris, résultant de l'écrasement sur place des derniers projectiles. L'étude la plus minutieuse ne montre aucune forme en relief à laquelle on puisse attribuer cette provenance.

En résumé, l'hypothèse de la formation des mers par des chocs externes nous semble très hasardée, parce qu'elle demande à être échafaudée sur d'autres hypothèses, impossibles à coordonner logiquement, concernant l'origine des projectiles, leur distribution dans l'espace, leur sort ultérieur. Elle est de plus inefficace, parce qu'elle oblige à recourir à d'autres explications pour les traits les plus fréquents et les mieux constatés de la physionomie des mers. La théorie de l'affaissement local, sous l'influence du refroidissement, des dégagements de gaz, de l'ajustement isostatique, nous semble au contraire pouvoir embrasser l'histoire des mers tout entière, aussi bien que celle des grands cirques.

ASTRONOMIE. — *Sur le mode habituel de publication des observations équatoriales, et sur un moyen de l'améliorer.* Note de M. G. Bigourdan.

I. L'observation d'un astre, au moyen de l'équatorial et d'un micromètre à cercle de position, consiste, en général, dans la détermination des différences $\Delta Æ$ et $\Delta ⅅ$ d'ascension droite et de déclinaison entre cet astre et un autre supposé connu, ordinairement une étoile dite *étoile de comparaison*. Parfois aussi on rapporte l'astre à l'étoile en mesurant l'angle de position relatif p et la distance d.

Quelles que soient les coordonnées différentielles que l'on mesure, il faut toujours connaître l'orientation du micromètre, l'erreur du zéro du cercle de position, c'est-à-dire la lecture de ce cercle qui correspond au parallèle (mouvement diurne) ou au cercle horaire du point du Ciel où se fait l'observation.

Aujourd'hui on publie, avec les positions adoptées des étoiles et les positions conclues de l'astre, le résultat immédiat de l'observation, c'est-à-dire les $\Delta Æ$ et $\Delta ⅅ$ ou p et d bruts, ainsi que les corrections qu'on leur a fait subir; cela permet de reconnaître plus facilement certaines erreurs et de corriger en tout temps les positions conclues de l'astre, quand on obtient de meilleures positions des étoiles de comparaison.

Mais rien ne permet d'apprécier les erreurs systématiques dont les coordonnées différentielles peuvent être affectées en raison de l'orientation défectueuse donnée au micromètre. Aussi serait-il utile, semble-t-il, de

faire connaître la lecture adoptée du mouvement diurne, et de donner quelque moyen d'évaluer l'erreur dont cette lecture peut être affectée.

II. Pour cela on pourrait déterminer plusieurs fois le mouvement diurne dans la région d'observation, adopter la moyenne et déduire son erreur des écarts présentés par les valeurs individuelles par rapport à cette moyenne. Mais ce procédé allongerait notablement la durée de chaque observation; et nous allons montrer, ou plutôt rappeler [1], que l'erreur en question peut être évaluée d'une manière plus facile, grâce à une meilleure utilisation des déterminations du mouvement diurne.

III. La lecture du mouvement diurne peut changer quand on enlève le micromètre de la lunette équatoriale, ou même quand on modifie sa position pour rectifier la mise au foyer. Mais on arrive sans peine à éviter ce changement; parmi les moyens employés, le plus simple est un butoir fixé à la lunette et contre lequel vient appuyer une pièce d'arrêt portée par le micromètre. D'ailleurs, quand un équatorial n'est pas employé à des observations très variées, on peut laisser le micromètre en place sur la lunette.

Aussi, dans ce qui suit, nous admettrons que le cercle de position du micromètre est comme lié invariablement au tube de la lunette, au moins pendant un temps assez long, 2 ou 3 mois par exemple. Nous supposerons aussi que l'instrument est orienté à très peu près et d'ailleurs assez stable pour que, dans le même intervalle, les constantes instrumentales ne changent pas sensiblement.

IV. Appelons :

ε la distance PP′ du pôle céleste P au pôle instrumental P′;
θ l'angle horaire de P′ par rapport au méridien vrai;
T_m le mouvement diurne déterminé, lunette mobile;
T_f le mouvement diurne déterminé, lunette fixe.

T_m, qui correspond au parallèle instrumental, est partout le même, tandis que T_f, correspondant au parallèle céleste, varie avec $\mathcal{A}\!\mathcal{H}$ et $\mathcal{D}$, angle horaire et déclinaison du point visé.

On a d'ailleurs

$$T_m = T_f + \varepsilon \sin(\theta - \mathcal{A}\!\mathcal{H}) \operatorname{séc} \mathcal{D},$$

de sorte que la variation de T_f est $-\varepsilon \sin(\theta - \mathcal{A}\!\mathcal{H}) \operatorname{séc} \mathcal{D}$.

---

[1] Voir, à ce sujet, G. Bigourdan, *Observations de nébuleuses et d'amas stellaires* (*Annales de l'Observatoire de Paris, Observations*, année 1890, p. D.1 et suiv.).

Nous supposons connues les constantes instrumentales ε et θ; il sera donc facile de construire une Table à double entrée donnant

$$-\varepsilon \sin(\theta - \mathcal{H}) \operatorname{séc} \mathcal{D}$$

avec $\mathcal{H}$ et $\mathcal{D}$ comme arguments, et au moyen de laquelle toutes les déterminations de mouvement diurne, faites dans diverses régions du ciel pendant l'intervalle considéré de 2 ou 3 mois, pourront être ramenées à un même point du ciel, par exemple à l'équateur et au méridien supérieur. Ces déterminations étant ainsi rendues comparables, on pourra en prendre la moyenne et déduire son erreur des écarts présentés par les valeurs individuelles.

On pourrait objecter que cette manière de procéder suppose l'équatorial muni de cercles assez grands et assez finement divisés pour permettre une bonne détermination des constantes équatoriales ε et θ. Mais on peut déterminer ces constantes par des méthodes différentielles, à l'aide du seul micromètre (¹).

En outre, nous n'avons pas tenu compte des flexions du tube et de l'axe de déclinaison, qui compliqueraient l'expression de la variation de T_f en fonction de celles de $\mathcal{H}$ et de $\mathcal{D}$. Aussi, dans un cas où les flexions paraissaient avoir une influence notable, il nous a paru plus sûr de procéder pratiquement de la manière suivante :

V. Au voisinage du méridien, la lunette de l'équatorial employé peut occuper deux positions pour viser le même point : dans l'une elle est à l'est du pied (L. E.) et dans l'autre elle est à l'Ouest (L. O.).

Pour divers points du méridien on a déterminé la lecture T_f du mouvement diurne successivement dans les deux positions de la lunette, et, ainsi qu'on pouvait le prévoir, on a trouvé que la différence $T_f(\text{L. E.}) - T_f(\text{L. O.})$ croît comme la sécante de la déclinaison, de sorte qu'en l'appelant a à l'équateur, à la déclinaison $\mathcal{D}$ elle a pour valeur $a \operatorname{séc}. \mathcal{D}$. Pour rendre comparables toutes les déterminations de mouvement diurne faites au méridien, dans l'une ou l'autre position, il suffira donc d'ajouter à chacune d'elles la correction $\pm \frac{a}{2} \operatorname{séc}. \mathcal{D}$.

VI. Ensuite, et pour chaque position de la lunette, on a fait varier l'angle horaire, et cherché, par l'observation, comment varie T_f. On a pu alors former une table à double entrée, avec $\mathcal{H}$ et $\mathcal{D}$ comme arguments,

(¹) Voir, par exemple, *loc. cit.*, p. D. 7.

qui donne la correction à appliquer à chaque lecture du mouvement diurne déterminée au méridien pour obtenir la même lecture qui convient à un angle horaire et à une déclinaison donnés, et inversement ([1]).

Par suite, avec cette Table, et en appliquant la correction $\pm \frac{a}{2}$ séc$\mathfrak{D}$, on peut ramener à être comparables toutes les déterminations de mouvement diurne faites en un point quelconque du ciel; et inversement, on peut calculer la lecture du mouvement diurne qui répond à telle valeur choisie de $\mathcal{H}$ et $\mathfrak{D}$. La comparaison des valeurs ainsi calculées avec les valeurs observées fournira des différences qui ne devront pas avoir d'allure systématique et qui donneront une idée de la précision des valeurs adoptées du mouvement diurne.

VII. Ajoutons quelques indications pratiques permettant de simplifier les opérations qu'exige ce dernier procédé (§ V et VI).

La détermination directe de T_f ne comporte pas autant de précision ([2]) que la bissection simultanée de deux étoiles d'éclat convenable et distantes de 6′ à 8′.

Aussi, pour déterminer, au méridien, la différence T_f(L. E.) — T_f(L. O.) on préférera mesurer successivement, dans les deux positions, l'angle relatif de deux étoiles ainsi choisies : la différence sera égale à

$$T_f(\text{L. E.}) - T_f(\text{L. O.}) = a\,\text{séc}\,\mathfrak{D}$$

et la précision sera bien plus grande que si l'on avait déterminé directement T_f(L. E.) et T_f(L. O.).

D'ailleurs, plus le couple employé aura une déclinaison forte, et plus sera grande la précision de la valeur conclue de a.

De même, pour déterminer directement la variation de T_f quand l'angle horaire change, on suivra un même couple pendant plusieurs heures et l'on mesurera de temps à autre son angle de position.

VIII. En procédant comme il vient d'être dit, on connaîtra donc la précision du mouvement diurne employé. Mais cet avantage n'est pas le seul que présente ce procédé; car, en permettant de remettre à un autre mo-

---

([1]) Voir *loc. cit.*, p. D. 13.

([2]) Pour déterminer avec précision la lecture qui correspond au mouvement diurne nous avons trouvé grand avantage à employer deux oculaires placés côte à côte et dans la direction du mouvement diurne : on réunit ainsi les avantages d'un très grand champ bien net et d'un grossissement suffisant.

ment la détermination du mouvement diurne, il économise un temps d'autant plus précieux que c'est celui même pendant lequel on peut faire les observations. Seulement, si l'on observe $\Delta Æ$ et $\Delta \text{Ꝏ}$ par la méthode ordinaire, il faudra faire subir une correction aux différences trouvées pour les réduire à celles qu'on aurait obtenues si le micromètre avait été exactement orienté.

ZOOLOGIE. — *Nouvelles remarques sur l'oblitération de la cavité pleurale des Éléphants.* Note de M. **Alfred Giard**.

C'est une erreur grave de penser qu'en raison de leur taille considérable, des animaux tels que les Proboscidiens peuvent être disséqués par des équarrisseurs et doivent montrer sans difficulté à l'examen le plus superficiel toutes les particularités de leur organisation.

Voilà pourquoi la Note de M. G. Vasse, présentée à la dernière séance de l'Académie (1), ne prouve rien au sujet de la question controversée de l'occlusion des cavités pleurales chez les Éléphants.

Des observations de cette nature, pour être concluantes, doivent être faites par un anatomiste doublé d'un histologiste exercé.

Chez la femelle d'Éléphant de Gorongoza abattue par M. G. Vasse, et au dépeçage de laquelle il a assisté, les poumons, dit le vaillant chasseur, se sont détachés aussi aisément que l'appareil respiratoire de n'importe quel Ruminant; d'où il conclut que, chez ce Pachyderme, il n'existait aucun point d'adhérence.

Mais une remarque tout à fait identique a été faite de la façon la plus explicite par le professeur Schmaltz de l'École vétérinaire de Berlin, dont les conclusions sont absolument différentes. Schmaltz est en effet un des premiers naturalistes qui ait signalé avec Boas la soudure normale des plèvres chez les Éléphants et distingué nettement cette disposition de celle qui peut résulter pathologiquement d'une pleurésie adhésive (2).

Dans le cas d'une *pleuritis adhæsiva,* dit Schmaltz, il y aurait nécessairement des adhérences entre la paroi costale et les poumons; celles-ci manquent complètement.

---

(1) Guillaume Vasse, *Sur la cavité pleurale chez l'Éléphant* (*Comptes rendus,* n° 23, 10 juin 1907, p. 1290).

(2) Schmaltz, *Das Fehlen der Pleuralhöhle beim indischen Elephant* (*Morpholog. Jahrbuch,* t. XXXVI, 1. Heft, 1906, p. 92).

« Beim öffnen des Thorax *fällt vielmehr die Lunge genau so zusammen wie beim Vorhandensein einer Pleuralhöhle*, indem das peripulmonale Bindegewebe sich zu zwei Handbreiten zwischen Lunge und Rippen ausdehnt wie dies nur normales lockeres Bindegewebe tut. Dies Bindegewebe hat auch in seiner Beschaffenheit keinerlei Aehnlichkeit mit pathologischen Produkten, da es wie aus zarten Schleien zusammengewebt erscheint. »

Ainsi chez les Éléphants, comme nous le verrons, relativement jeunes, quand on ouvre la cage thoracique *les poumons tombent en masse comme s'il existait une cavité pleurale*. Mais cela s'explique aisément par le poids de ces organes et par la grande extensibilité du tissu conjonctif péripulmonaire qui ne ressemble nullement aux néoformations pathologiques et paraît constitué par un complexe de voiles très minces.

Outre l'observation communiquée à Boas et dont nous avons parlé antérieurement ([1]), Schmaltz a pratiqué d'autres autopsies d'Éléphants d'Asie et son expérience porte actuellement sur quatre cas : trois Éléphants morts au cirque Bush à Berlin et un quatrième abattu au jardin zoologique de la même ville. Les deux premiers Éléphants du cirque Bush moururent en décembre 1902 et janvier 1903 d'entérite vermineuse (*Uncinaria os papillatum*); ils étaient de la hauteur d'un homme et pesaient 25 quintaux; c'étaient donc de jeunes animaux récemment importés des Indes. Le troisième Éléphant du cirque Bush succomba en 1905 à une affection charbonneuse. L'Éléphant du jardin zoologique fut tué sous les yeux de Schmaltz.

Dans les quatre cas, les résultats de l'autopsie furent identiques. Le tissu conjonctif dont nous avons parlé remplissait complètement (*vollkommen ausfüllt*) tout le *cavum thoracis* autour du cœur et des poumons.

Chez les Éléphants plus âgés, les adhérences paraissent devenir plus résistantes. C'est ce qui résulte clairement d'une observation très complète et très précise du professeur Georges Ruge, de Zurich, sur un Éléphant indien mort à Amsterdam vers 1896 ([2]). Les deux poumons étaient solidement unis (*fester verbunden*) aux organes voisins par un tissu conjonctif qui, d'ailleurs, n'avait rien de commun avec des adhérences pleurétiques (*nirgends die Eigenschaften von pleuritischen festen Schwartenbil-*

([1]) A. Giard *L'Éléphant d'Afrique a-t-il une cavité pleurale?* (*Comptes rendus*, 11 février 1907, p. 306).

([2]) Georg Ruge, *Form des Brustkorbes und Lagerung der Lungen in Brustkorbe beim indischen Elefanten* (*Morphol. Jahrb.*, t. XXXV, 3. Heft, p. 496-505).

dungen zeigte) et même rien de pathologique (*und zwar ohne jeglichen Spuren krankhafter Veränderungen*).

Ruge avait fait aussi des constatations identiques quelques années auparavant sur un Éléphant africain mort d'une maladie des os le 25 mai 1891.

Il conclut en réclamant, comme je l'ai fait moi-même (1), de nouvelles recherches soit sur les embryons soit sur les formes voisines des Proboscidiens, afin d'élucider les causes de cette particularité si extraordinaire de l'oblitération des cavités pleurales chez les Éléphants.

Enfin, le 27 mars dernier, mon savant ami et confrère à l'Académie des Sciences naturelles de Philadelphie, le professeur Henry-C. Chapman, m'écrivait au sujet de ma Note sur la mort de Sahib :

Je saisis l'occasion de vous dire que j'ai disséqué trois Éléphants, deux Asiatiques et un Africain. Je n'ai jamais trouvé de cavités pleurales. En chaque cas les poumons adhéraient presque partout aux parois thoraciques par une espèce de tissu conjonctif. Peut-être dans le cas observé par Mme Phisalix ce tissu conjonctif était-il ramolli et liquéfié? En fait une cavité pleurale aurait été produite par la maladie.

Voilà donc *neuf* observations nouvelles (4 de Schmaltz, 2 de Ruge, 3 de Chapman), qui toutes concluent dans le même sens.

Les anatomistes les plus compétents et les mieux informés s'accordent à décrire comme un processus normal l'oblitération des cavités pleurales chez les Éléphants adultes soit Asiatiques, soit Africains. Chapman va même jusqu'à considérer comme d'origine pathologique le rétablissement possible, dans certains cas, de tout ou partie de ces cavités.

Il y a d'ailleurs une forte exagération à supposer que tous les Éléphants entretenus en captivité sont des animaux malades constamment atteints de pleurésie. Je viens de voir, il y a quelques jours à Schœnbrunn, près Vienne, un Éléphant indien femelle introduit il y a 20 ans, et qui a récemment donné naissance à un petit, âgé aujourd'hui de 6 mois environ. Le père, amené à Vienne il y a 12 ans, est un superbe mâle très doux quoique armé de superbes défenses.

Le fait que ces animaux se sont reproduits en captivité prouve assez leur parfait état de santé.

---

(1) A. Giard, *A quel moment et comment s'oblitèrent les cavités pleurales des Éléphants?* (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 471, séance du 4 mars 1907).

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation du protoxyde de lithium anhydre.* Note de M. DE FORCRAND.

I. *Critique des anciens procédés de préparation.* — Les trois méthodes actuellement connues pour préparer le protoxyde de lithium anhydre Li^2O datent de 1857 et ont été indiquées par M. Troost (¹).

La première est la combustion vive du métal, placé dans une nacelle de fer, dans un courant d'oxygène sec. Il n'y a pas à craindre la formation de peroxyde qui ne se produit pas en quantité appréciable dans ces conditions, mais il est presque impossible d'éviter la combustion de la nacelle, et le produit est souillé d'oxyde de fer.

Une autre méthode est la décomposition de l'azotate maintenu pendant très longtemps au rouge dans un creuset d'argent. L'oxyde obtenu est très impur, car le dégagement des oxydes de l'azote persiste en effet très longtemps, même à une température supérieure à celle de la fusion de l'argent.

Le troisième procédé consiste à décomposer le carbonate de lithium par le charbon à une température très élevée dans un creuset de platine.

C'est ainsi que M. Békétoff a obtenu l'oxyde qui lui était nécessaire pour ses expériences calorimétriques, et qui lui a donné $+26^{Cal}$ pour Li^2O comme chaleur de dissolution dans l'eau.

J'ai cherché plusieurs fois à obtenir ainsi Li^2O, en chauffant longtemps à la lampe d'émailleur.

On obtient ainsi assurément un peu d'oxyde, mais toujours mélangé de carbonate et de charbon.

Il ne me paraît même pas certain que le carbone réduise le carbonate de lithium.

Déjà les anciennes expériences de M. Troost avaient montré, et celles, plus récentes et plus précises, de M. Lebeau (²), ont fait voir que le carbonate de lithium se dissocie lorsqu'on le chauffe seul au rouge. Il n'est donc pas étonnant que, mélangé avec du charbon, il donne un peu d'oxyde, mais la décomposition est très incomplète au-dessous de 1000°, et, au-dessus, l'oxyde se volatilise, de sorte qu'on ne gagne rien à élever la température.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. LI, 1857, p. 112.

(²) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1256.

Ces trois méthodes sont tellement imparfaites que M. Lebeau avait précisément étudié la dissociation du carbonate de lithium dans l'espoir qu'elle donnerait l'oxyde anhydre pur.

II. *Nouvelle méthode de préparation.* — Si l'on admet provisoirement pour la chaleur de dissolution de l'oxyde anhydre le nombre $+26^{\text{Cal}}$ donné par M. Békétoff (1), et d'autre part la chaleur de dissolution $+8^{\text{Cal}},96$ que j'ai publiée (2) pour Li^2O, H^2O ou $2\,LiOH$, on trouve, par différence,

$$Li^2O\,\text{sol.} + H^2O\,\text{liq.} = 2\,LiOH\,\text{sol.} \ldots + 17^{\text{Cal}},04.$$

Ce nombre laisse penser que la simple déshydratation, par la chaleur, de la lithine, doit donner l'oxyde anhydre Li^2O.

Il est vrai que tous les ouvrages classiques enseignent que la lithine ne perd pas d'eau par la fusion « qui a lieu au-dessous du rouge », mais cette indication n'est pas tout à fait exacte.

Si, en effet, nous ajoutons à $+17^{\text{Cal}},04$ le nombre $+9,66$, pour rapporter l'hydratation à l'état gazeux de l'eau, il vient : $+26^{\text{Cal}},70$ pour la réaction :

$$Li^2O\,\text{sol.} + H^2O\,\text{gaz} = Li^2O.H^2O\,\text{sol.}$$

Or

$$\frac{26700}{30} = 890^\circ\ \text{abs.} \quad \text{soit : } +617^\circ\ \text{C.},$$

d'après ma relation générale.

De sorte qu'en adoptant les nombres indiqués plus haut on voit que la lithine LiOH devrait *bouillir* à $+617^\circ$; et, en entraînant la vapeur d'eau provenant de la dissociation par un gaz inerte sec, je pensais même obtenir la déshydratation complète au-dessous de $+600^\circ$.

En fait, les choses se sont passées *presque* aussi simplement que je le prévoyais.

On peut prendre comme point de départ, soit la lithine pure du commerce, soit l'hydrate secondaire cristallisé $LiOH.H^2O$.

1° *Lithine pure du commerce.* — On trouve depuis peu de temps dans le commerce, de la *lithine pure* qui ne contient presque pas autre chose que de la lithine et de l'eau. L'échantillon (Kahlbaum) dont je me suis servi ne renfermait que 0,91 pour 100 d'impuretés (oxydes de fer et silicates).

C'est une matière solide, en plaques à cassure cristalline, à peine colorée en brun.

---

(1) *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg,* t. XII, 1887, p. 750.

(2) *Comptes rendus,* t. CXLII, 1906, p. 1255.

Abstraction faite des impuretés signalées (0,91 pour 100), sa composition correspond à une formule comprise entre

$$Li^2O + 1,30 H^2O \quad \text{et} \quad Li^2O + 1,38 H^2O,$$

soit

$$LiOH + 0,15 H^2O \quad \text{et} \quad LiOH + 0,19 H^2O.$$

Pour obtenir l'oxyde anhydre, il suffit de placer ce corps dans une nacelle de *platine* (ou à la rigueur d'argent) au milieu d'un tube de porcelaine chauffé électriquement et traversé par un courant d'hydrogène rigoureusement purifié et desséché.

En chauffant à 660°, la déshydratation est assez rapide au début, puis elle se ralentit [1] et demande 7 à 8 heures pour être complète.

A 780°, on obtient le même résultat final en 1 heure.

La nacelle de platine n'a pas été attaquée. La nacelle d'argent l'est à peine, mais elle est un peu poreuse et laisse filtrer une trace de substance.

A ces températures, même à 780°, il n'y a aucune perte par volatilisation, et le poids reste constant. Mais, si l'on atteint 800° à 820°, on constate une perte de poids sensible due à la volatilisation de l'oxyde anhydre.

On obtient ainsi une matière absolument blanche, non cristallisée, mais poreuse, sous forme d'arborescences qui couvrent tout le fond de la nacelle.

L'analyse donne exactement Li^2O, en tenant compte des traces des matières étrangères initiales.

2° *Hydrate secondaire cristallisé :* $LiOH, H^2O$. — J'ai indiqué précédemment [2] que l'on obtient cet hydrate, en très beaux cristaux, toutes les fois qu'on laisse évaporer, à froid, dans l'air sec et décarbonaté, une dissolution de lithine.

Après dessiccation, à froid, sur plaques poreuses, les cristaux retiennent toujours un peu d'eau, et leur analyse donne de 3,4 à 3,5 H^2O pour Li^2O. Mais on peut les dessécher dans un courant d'hydrogène sec à la température ordinaire, sans dépasser + 33°. Les cristaux sont alors bien secs, non effleurés, et leur formule est exactement : $LiOH, H^2O$.

En plaçant cet hydrate dans une nacelle de platine, et chauffant comme je l'ai indiqué plus haut, à 780°, dans un courant d'hydrogène sec, j'ai obtenu l'oxyde anhydre Li^2O en moins d'une heure.

Il présente exactement le même aspect que l'oxyde produit avec la lithine pure du commerce et contient 100 pour 100 de Li^2O.

En résumé, la simple déshydratation de la lithine ou de son hydrate, à 780°, donne l'oxyde anhydre Li^2O.

Je reviendrai prochainement sur quelques propriétés de cet oxyde et sur sa chaleur de formation.

---

(1) Je reviendrai plus tard sur les phénomènes, en apparence singuliers, qui se produisent lorsqu'on suit la déshydratation progressive de cette substance.

(2) *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 1255.

MÉDECINE. — *Sur un nouveau procédé de diagnostic de la tuberculose chez l'homme par l'ophtalmo-réaction à la tuberculine.* Note de M. A. **Calmette.**

Von Pirket a signalé tout récemment que, lorsqu'on introduit une petite quantité de tuberculine dans une légère scarification faite sur la peau d'un sujet tuberculeux, déjà après 48 heures la petite plaie devient le siège d'une rougeur œdémateuse et l'on voit fréquemment apparaître sur celle-ci une sorte de papule qui ressemble à la fausse vaccine. Cette papule s'efface par dessiccation au bout de 8 jours et la rougeur disparaît (¹). Chez les sujets sains, cette réaction cutanée à la tuberculine semble exceptionnelle.

Vallée (d'Alfort) (²) a indiqué que ce procédé de diagnostic de la tuberculose, auquel il propose de donner le nom de *cuti-réaction,* fournit les mêmes résultats chez les Bovidés, et qu'on peut y avoir recours alors même que ces animaux ont été éprouvés quelques jours auparavant par l'injection sous-cutanée de tuberculine.

J'ai eu, de mon côté, l'idée de rechercher, comme vient de le faire Wolf à Berlin, sur les Bovidés, si les muqueuses saines et, en particulier, la muqueuse oculaire qui absorbe avec tant de facilité certaines toxines microbiennes, végétales ou animales telles que la toxine diphtérique, l'abrine ou les venins, ne seraient pas susceptibles de présenter une réaction analogue au contact de la *tuberculine.*

Avec la collaboration de mes élèves, M. Breton et G. Petit, j'ai entrepris une première série d'expériences dans les services de clinique médicale du professeur Combemale et de clinique médicale infantile du professeur agrégé Deléarde aux hôpitaux de Lille.

Ces expériences ont été faites sur 25 sujets (enfants et adultes) dont 16 étaient tuberculeux et 9 atteints d'autres affections non tuberculeuses.

Le Dr Painblan a bien voulu nous prêter le concours de sa compétence éclairée en ophtalmologie pour la détermination des lésions observées.

Afin d'éviter les effets irritants de la glycérine sur la conjonctive, nous avons fait exclusivement usage d'une solution de tuberculine sèche, précipitée par l'alcool à 95°, dans l'eau distillée stérilisée. La solution était à 1 pour 100 et fraîchement préparée. On en instillait une goutte dans un seul œil à chaque sujet.

(¹) *Deutsche medizinische Wochenschrift*, 23 mai 1907, p. 865, et 30 mai 1907, p. 905.

(²) *Comptes rendus,* 3 juin 1907, p. 1043.

Déjà 5 heures après l'instillation, parfois même après 3 heures, tous les tuberculeux présentent une congestion très apparente de la conjonctive palpébrale qui prend une teinte rouge vif et devient le siège d'un œdème plus ou moins intense. La caroncule se gonfle, rougit et se couvre d'un léger exsudat fibrineux.

L'injection vasculaire s'accentue peu à peu et s'accompagne de larmoiement. Au bout de 6 heures, la sécrétion fibrineuse devient plus abondante : elle se rassemble en filaments dans le cul-de-sac conjonctival inférieur.

Le maximum de la réaction a lieu entre 6 et 10 heures. Les sujets n'accusent aucune douleur : seulement un peu de gêne avec sensation de légère cuisson et quelques troubles de la vision en rapport avec l'abondance de l'exsudat. Il ne se produit pas de chemosis. La marche de la température n'est pas sensiblement modifiée.

Il est facile d'apprécier l'intensité de la réaction en examinant comparativement l'autre œil qui n'a pas reçu de tuberculine.

Chez les enfants après 18 heures, et chez les adultes après 24 à 36 heures, les phénomènes de congestion s'atténuent puis disparaissent.

Chez les sujets sains ou porteurs d'affections non tuberculeuses, l'installation de tuberculine reste complètement inoffensive. Tout au plus observe-t-on, de 1 heure 30 minutes à 3 heures après, une légère rougeur qui disparaît bientôt et ne s'accompagne ni de sécrétion fibrineuse ni de larmoiement.

Voici, brièvement résumé, l'état des malades chez lesquels nous avons noté une réaction très nettement *positive* dans tous les cas :

Hôpital de la Charité (Service de M. le Professeur Combemale).

1. Tuberculose pulmonaire à marche lente; deuxième stade. Ramollissement du sommet droit, actuellement apyrétique. Bacilles tuberculeux.
2. Tuberculose pulmonaire à marche lente; deuxième stade. Fièvre. Bacilles.
3. Tuberculose pulmonaire à marche lente. Induration du sommet droit. Pleurésie ancienne.
4. Tuberculose pulmonaire à forme bronchitique diffuse. Fièvre légère.
5. Tuberculose pulmonaire à marche aiguë; troisième stade. Cavernes.
6. Tuberculose pulmonaire à marche suraiguë, fébrile. Bacilles.
7. Tuberculose pulmonaire chronique. Hecticité.
8. Tuberculose pulmonaire; premier stade. Hémoptysie. Pas de bacilles.
9. Tuberculose pulmonaire; premier stade. Induration d'un sommet. Pas de bacilles.

10. Acromégalie et tuberculose pulmonaire; premier stade. Pas de bacilles.

11. Tuberculose pulmonaire; premier stade. Induration d'un sommet. Bacilles. Chlorose.

Hôpital Saint-Sauveur. — Enfants. (Service de M. le Professeur agrégé Deléarde).

12. Pleurésie tuberculeuse (examen cytologique positif).
13. Pleurésie tuberculeuse.
14. Tuberculose pulmonaire aiguë. Stade cavernulaire.
15. Bronchite supposée simple. Légère adénopathie trachéo-bronchique.
16. Tuberculose des ganglions bronchiques.

La réaction a été *négative* chez les malades suivants :

Hôpital de la Charité.

1. Sciatique et hémianesthésie hystérique.
2. Mal de Bright.
3. Tabes à la période d'incoordination.
4. Lymphangite et plaie de l'avant-bras.
5. Asystolie. Insuffisance mitrale et tricuspide.
6. Confusion mentale. Catatonie.
7. Sclérose cérébro-médullaire.

Hôpital Saint-Sauveur. — Enfants.

8. Grippe.
9. Rhumatisme aigu avec endocardite mitrale.

Dans un seul cas (n° 15) où la nature tuberculeuse de l'affection n'était pas soupçonnée, la réaction a été positive.

Ce phénomène, auquel je propose de donner le nom d'*ophtalmo-réaction à la tuberculine*, paraît être d'une grande sensibilité. Je crois qu'il mérite d'être étudié par les cliniciens, car sa constatation est extrêmement facile; il apparaît beaucoup plus promptement que la *cuti-réaction*, puisque celle-ci ne se manifeste qu'après 48 heures et il ne provoque ni gêne durable ni douleur. En outre, autant qu'on en peut juger par les expériences rapportées ci-dessus, il ne semble présenter aucun des inconvénients ni des dangers de l'injection de tuberculine sous la peau.

Les médecins, qui éprouvent tant de difficultés à établir le diagnostic précoce des affections tuberculeuses ou à affirmer la guérison définitive d'anciennes lésions tuberculeuses, trouveront peut-être dans l'emploi de cette nouvelle méthode d'exploration un moyen simple, élégant et rapide de s'éclairer.

M. le Prince **Roland Bonaparte** rend compte des fêtes du bicentenaire de Linné, auxquelles il a assisté en qualité de délégué de l'Académie.

Il présente plusieurs Volumes relatifs à ces fêtes et une reproduction en héliogravure d'un portrait de Linné.

CORRESPONDANCE.

L'**Académie des Inscriptions et Belles-Lettres**, l'**Académie royale des Lincei**, l'**Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique**, l'**Académie royale des Sciences de Bavière** adressent leurs remercîments à l'Académie pour l'envoi d'un exemplaire de la Médaille commémorative de la première réunion de l'Association internationale des Académies.

L'**Université royale d'Upsal** remercie l'Académie de l'adresse qui lui a été envoyée à l'occasion des fêtes du bicentenaire de la naissance de Linné.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° Les publications envoyées par l'Académie royale des Sciences de Stockholm, et reproduisant des œuvres de Linné.

2° *La santé des Européens entre les tropiques*, par Alexandre Layet. (Présenté par M. Bouchard.)

3° *Notizie storiche su Luigi Chiozza con lettere inedite di Ch. Gerhardt ed altri chimici*, par Icilio Guareschi. (Présenté par M. A. Haller.)

4° *Études paléontologiques et stratigraphiques sur la partie moyenne des terrains crétacés dans les Alpes françaises et les régions voisines*, par M. Charles Jacob.

5° *Manuel de l'Arbre*, par E. Cardot. (Publication du Touring Club de France.)

6° Mémoires concernant l'*Histoire naturelle de l'Empire chinois*, par des Pères de la Compagnie de Jésus, Tome V. Second Cahier.

7° *Skrifter af* Carl von Linné *utgifna af kungl. svenska Vetenskapsakademien* (Tome I, II, III, IV).

8° *Ricerche Lagunari*, per cura di G.-P. Magrini, L. de Marchi, T. Gnesotto (7 fascicules).

9° *Résultats du voyage du S. Y. Belgica en* 1897-1898-1899.

10° Caroli Linnæi *Systema Naturæ*. (Édition du bicentenaire, publiée par la Société Royale des Sciences de Suède.)

ASTRONOMIE. — *Observation de la comète Daniel* (1907 *d*) *faite à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Lyon*. Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Lœwy.

Observation de la comète.

Date. 1907.	Temps moyen de Lyon.	Δα.	Δδ.	Nombre de comparaisons.	Étoile.
Juin 15.....	14ʰ25ᵐ53ˢ	»	+2′29″,5	6	*a*
» 15.....	14.37.18	+0ᵐ17ˢ74	»	13	*a*

Position de l'étoile de comparaison pour 1907,0.

Étoile.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne.	Réduction au jour.	Autorité.
a........	0ʰ 4ᵐ 6ˢ,37	+0ˢ,26	+ 0°10′28″,6	+ 1″,7	A.G. Nicolajew, 11

Positions apparentes de la comète.

Temps moyen de Lyon.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parallaxe.
14ʰ25ᵐ53ˢ	»	»	+ 0°12′59″,8	+0,796
14.37.18	0ʰ 4ᵐ24ˢ37	—9,544	»	»

Des nuages ont arrêté la série des mesures en déclinaison.

ASTRONOMIE. — *Observation de la comète Giacobini* (1907 *c*) *faite à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Lyon*. Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Lœwy.

Observation de la comète.

Date. 1907.	Temps moyen de Lyon.	Δα.	Δδ.	Nombre de comparaisons.	Étoile.
Juin 8.....	10ʰ11ᵐ25ˢ	—0ᵐ 3ˢ,95	—12′16″,8	12:12	*a*

Position de l'étoile de comparaison pour 1907,0.

Étoile.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Déclinaison moyenne.	Réduction au jour.	Autorité.
a....	10h44m35s,88	+0s,07	+23°19′55″,1	+2″,8	A.G. Berlin, 4112

Position apparente de la comète.

Date. 1907.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Déclinaison apparente.	Log. fact. parallaxe.
Juin 8........	10h44m32s,00	+9,623	+23° 7′41″,1	+0,694

M. Luizet m'a assisté pour l'observation de cette comète qui est très faible (13e-14e gr.).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une méthode nouvelle pour résoudre plusieurs problèmes du développement d'une fonction arbitraire en séries infinies.* Note de M. **W. Stekloff**, présentée par M. Émile Picard.

Désignons par $V_0(x), V_1(x), \ldots, V_k(x), \ldots$ une suite de fonctions d'une seule variable réelle x, continues dans l'intervalle donné $(a,b)(b>a)$, auxquelles s'applique le théorème général que j'ai établi dans mon Mémoire *Sur certaines égalités générales, etc.* (1).

Soient $f(x)$ une fonction intégrable dans l'intervalle (a, b), $\varphi(x)$ une autre fonction pouvant devenir infinie aux environs de certains points isolés de l'intervalle (a_1, b_1), intérieur à l'intervalle donné (a, b), mais telle que les intégrales

$$\int_{a_1}^{b_1} pf\varphi\,dx, \quad \int_{a_1}^{b_1} p\varphi V_k\,dx, \quad \int_{a_1}^{b_1} p\varphi^2\,dx,$$

p désignant une fonction donnée, positive et continue, aient un sens déterminé.

Ces conditions étant remplies, on a toujours le développement

$$\int_{a_1}^{b_1} pf\varphi\,dx = \sum_0^\infty A_k B_k, \qquad A_k = \frac{\int_a^b pfV_k\,dx}{\int_a^b pV_k^2\,dx}, \qquad B_k = \int_{a_1}^{b_1} p\varphi V_k\,dx.$$

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XV, n° 7, 1904, n° 11.

Posons $\psi = \frac{1}{p}$, $a_1 = x_0 - \eta$, $b_1 = x_0 + \eta$, x_0 désignant une valeur quelconque de x, prise entre a et b, η un nombre positif que l'on peut choisir si petit qu'on le veut. On trouve, en vertu du théorème énoncé,

$$(1) \qquad \frac{1}{2\eta}\int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} f(x)\,dx = \sum_0^\infty \frac{A_k}{2\eta}\int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} V_k(x)\,dx.$$

En nous plaçant maintenant dans l'ordre des idées de Laplace et de Hermite, supposons qu'on puisse donner pour le terme général de la série

$$(2) \qquad \sum_0^\infty A_k V_k(x)$$

l'expression suivante, que j'appellerai *expression asymptotique de* $A_k V_k$:

$$(3) \qquad A_k V_k = W_k(x) + \alpha_k w_k(x),$$

où $W_k(x)$ et $w_k(x)$ sont des fonctions continues, dont la seconde satisfait à la condition

$$|w_k(x)| < Q,$$

Q désignant une quantité positive, finie et indépendante de k, α_k sont des constantes telles que la série $\sum|\alpha_k|$ converge.

On voit que *la recherche des conditions de convergence de la série* (2) *se ramène à celle de la série* $\sum W_k(x)$.

Supposons que cette série et, par suite, celle de (2) convergent uniformément.

Dans ce cas on trouve, en tenant compte de (1),

$$(4) \qquad \frac{1}{4\eta^2}\int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} dx \int_{x-\eta}^{x+\eta} f(\xi)\,d\xi = \sum A_k \frac{1}{4\eta^2}\int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} dx \int_{x-\eta}^{x+\eta} V_k(\xi)\,d\xi.$$

Remarquant maintenant qu'en vertu de l'hypothèse faite sur α_k et $w_k(x)$,

$$\lim_{\eta=0} \frac{1}{4\eta^2}\sum \alpha_k \int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} dx \int_{x-\eta}^{x+\eta} w_k(\xi)\,d\xi = \sum \alpha_k w_k(x_0),$$

supposons encore que

$$\lim_{\eta=0} \frac{1}{4\eta^2}\sum \int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} dx \int_{x-\eta}^{x+\eta} W_k(\xi)\,d\xi = \sum W_k(x_0).$$

Cette condition étant remplie, on trouve, en vertu de (3) et (4),

$$\sum A_k V_k(x_0) = \lim_{\eta=0} \frac{1}{4\eta^2} \int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} dx \int_{x-\eta}^{x+\eta} f(\xi)\,d\xi = \frac{f(x_0+0)+f(x_0-0)}{2}$$

en tout point $x = x_0$, où les expressions $f(x_0+0)$, $f(x_0-0)$ ont des valeurs déterminées [voir mon Mémoire *Sur la théorie des séries trigonométriques* (*Bull. de l'Acad. de Cracovie*, novembre 1903, p. 728, etc.)].

Tout se ramène à la recherche des expressions asymptotiques des fonctions $V_k(x)$ *conduisant à l'équation* (3), *où* $W_k(x)$, α_k *et* $w_k(x)$ *satisfont aux conditions tout à l'heure mentionnées.*

La plus simple solution de ce problème s'obtient, dans plusieurs cas, par l'extension d'une méthode de Liouville (1837) et de Bonnet (1852), employée aussi par Darboux en 1878, qui conduit, en général, à l'équation de la forme

$$A_k V_k = B_k \cos \xi_k x + \alpha_k w_k(x), \qquad W_k(x) = B_k \cos \xi_k x,$$

B_k et ξ_k étant des constantes. Dans ce cas on trouve, moyennant la méthode de Riemann,

$$\lim_{\eta=0} \sum \frac{1}{4\eta^2} \int_{x_0-\eta}^{x_0+\eta} dx \int_{x-\eta}^{x+\eta} W_k(\xi)\,d\xi = \lim_{\eta=0} \sum \left(\frac{\sin \xi_k \eta}{\xi_k \eta}\right)^2 W_k(x_0) = \sum W_k(x_0),$$

si la série $\sum W_k(x)$ converge uniformément.

Or, on peut démontrer que la recherche des conditions de convergence de cette dernière série se ramène à celle de certaines séries de Fourier dans le cas des fonctions de Legendre, de celles de Hermite et de Jacobi, de certaines classes de polynomes de Tchebicheff, des fonctions de Bessel et de Lamé, dans le cas général des fonctions de Sturm-Liouville (voir A. Kneser, *Mathemat. Annal.*, Bd. LVIII, LX et LXIII), qui se rencontrent dans le problème de refroidissement d'une barre hétérogène, ainsi que dans beaucoup d'autres cas.

Il ne reste qu'à employer la méthode classique de Dirichlet pour achever la solution du problème du développement d'une fonction arbitraire en séries procédant suivant lesdites fonctions.

Donc, une généralisation des méthodes classiques de Laplace-Hermite, Liouville, Bonnet, Riemann et Dirichlet, et l'application convenable de mon théorème énoncé au début de cette Note nous conduisent au théorème suivant, *qui aura lieu pour toutes les fonctions que nous venons de signaler :*

La série (2) *converge uniformément à l'intérieur de l'intervalle donné* (a, b) *et sa somme est égale à*

$$\frac{f(x+0)+f(x-0)}{2},$$

si la fonction donnée $f(x)$ *est une fonction à variation bornée* (voir Jordan, *Cours d'Analyse*, t. I, 1893) *entre* a *et* b.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces engendrées par une hélice circulaire.* Note de M. Barré.

6. Pour terminer la série de questions relatives à la répartition des normales en chaque point d'une même génératrice, je me propose de trouver dans quels cas ladite normale rencontre une droite fixe ou est parallèle à un plan fixe. On est ainsi conduit aux trois théorèmes suivants :

Théorème XI. — *Les surfaces engendrées par une hélice circulaire indéformable qui se meut en conservant la même direction d'axe, les cylindres de révolution et les surfaces* Γ *sont les seules dont les normales aux divers points de chacune des génératrices rencontrent une même droite parallèle à l'axe de la génératrice considérée.*

Ces normales restent en même temps parallèles à un plan fixe.

Théorème XII. — *Les surfaces désignées dans le théorème précédent sont les seules pour lesquelles les normales aux divers points d'une même génératrice restent parallèles à un plan fixe.*

Remarque. — Il résulte immédiatement des théorèmes XI et XII qu'il y a réciprocité entre les deux propriétés qui en font l'objet : la normale aux divers points de chaque génératrice rencontre une parallèle à l'axe de celle-ci, d'une part, et reste parallèle à un plan fixe, d'autre part. Il résulte de là que la normale en question décrit un conoïde. C'est un rapprochement entre ces surfaces et les surfaces réglées (paraboloïde des normales).

Ces deux théorèmes sont d'ailleurs des cas particuliers du suivant :

Théorème XIII. — *Si les normales aux divers points de chaque hélice génératrice rencontrent une droite fixe, elles rencontrent aussi une deuxième droite fixe. La surface est un cylindre de révolution, une surface* Γ *ou une surface engendrée par une hélice indéformable et inversement, toutes ces surfaces jouissent de la propriété citée.*

Le théorème XIII donne lieu aux remarques suivantes :

Remarques. — 1. Les génératrices des surfaces, objet du théorème XIII, sont indéformables ou douées d'une enveloppe.

2. Si l'une des deux droites dont il est question dans ce théorème disparaît à l'infini, l'autre devient parallèle à la génératrice. C'est le cas envisagé par les théorèmes XI et XII.

3. Nous avons fait au sujet des théorèmes XI et XII un rapprochement avec les surfaces réglées; le théorème XIII conduit en outre à un rapprochement avec certaines séries de surfaces cerclées, rapprochement qui résulte immédiatement du théorème suivant corollaire d'une proposition du Mémoire déjà cité : Pour que les normales aux divers points de chaque génératrice d'une surface cerclée rencontrent, outre l'axe de cette génératrice, une seconde droite fixe il faut et il suffit que le cercle générateur soit indéformable ou possède une enveloppe.

4. La démonstration directe de ce fait que les normales à la surface engendrée par une hélice indéformable aux divers points de chaque génératrice rencontrent deux droites fixes se ramène très simplement au théorème de Schönemann et Mannheim sur la propriété des normales aux surfaces trajectoires à un instant donné des divers points d'une figure indéformable. La surface engendrée par une hélice circulaire indéformable coïncide en effet avec les diverses surfaces décrites par chacun des points de cette hélice dans le déplacement à deux variables, constitué d'une part par le mouvement à un paramètre dont est animé l'hélice génératrice et d'autre part un mouvement hélicoïdal indépendant du premier et qui ne cesse de faire coïncider la génératrice avec elle-même dans chacune de ses positions. En appliquant le théorème précité aux divers points de la génératrice on trouve précisément notre proposition. Cette démonstration s'applique évidemment aux surfaces réglées et à celles engendrées par un cercle indéformable.

7. *Détermination de certaines surfaces par des propriétés imposées à ses hélices génératrices.*

Je vais d'abord énoncer une proposition dont le principal intérêt est qu'elle est liée à la solution du problème dont les résultats sont énoncés par les théorèmes qui suivent.

Théorème XIV. — *Les seules surfaces pour lesquelles la fonction* H *est rationnelle en* φ, $\sin\varphi$ et $\cos\varphi$ *sont :*

1° Les hélicoïdes, pour lesquels, d'ailleurs, la fonction H ne dépend que de t;

2° Certaines surfaces Φ.

Théorème XV. — *Les hélicoïdes sont les seules surfaces dont les trajectoires orthogonales des génératrices soient des géodésiques.*

Théorème XVI. — *Le cylindre de révolution est la seule surface dont les trajectoires* NON ORTHOGONALES *des hélices génératrices soient des géodésiques.*

Théorème XVII. — *Les hélicoïdes sont les seules surfaces telles qu'une famille de courbes faisant avec chaque génératrice un même angle, variable en général avec la génératrice considérée, soit constituée de géodésiques de la surface.*

Remarque. — La relation qui donne cet angle i est $(\varphi^2+k_0^2)\cos i = \text{const.}$, généralisation de la formule de Clairaut pour la surface de révolution.

Théorème XVIII. — *Les hélicoïdes sont les seules surfaces dont les hélices génératrices soient des cercles géodésiques.*

Théorème XIX. — *L'hélicoïde engendré par la binormale à une hélice circulaire (ou, ce qui revient au même, une normale à une hélice circulaire liée invariablement à son trièdre principal) est la seule ayant pour asymptotiques les trajectoires orthogonales des hélices génératrices.*

Remarque I. — Ces trajectoires sont évidemment les génératrices rectilignes ci-dessus définies.

Remarque II. — Il est évident que l'hélicoïde gauche à plan directeur est un cas limite de ces surfaces.

Théorème XX. — *Il n'y a pas* (¹) *de surfaces admettant les hélices génératrices (ou leurs trajectoires orthogonales) comme lignes de courbure.*

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur l'intégration mécanique de l'hodographe.* Note de M. L. **Filloux**, présentée par M. Sebert.

Dans une Note insérée aux *Comptes rendus* (29 avril 1907), M. Jacob indique l'application du principe de la lame coupante de Pritz à un intégromètre qui permet d'aborder, entre autres problèmes, le calcul rigoureux de l'hodographe; nous avions, de notre côté, cherché un mécanisme résolvant également ce problème par la lame coupante.

Si l'on considère la tangente à l'hodographe en un point M, elle coupe la verticale passant par l'origine O en un point G, tel que $OG = \frac{gv}{f(v)}$.

Le mécanisme traceur comprend 2 tiges, OM et MG, articulées en M; la tige OM présente une glissière et se trouve astreinte à passer par l'origine O; la tige MG porte en M la lame coupante et s'appuie en G sur une came située dans un plan vertical perpendiculaire à celui de l'hodographe. Cette came représente la fonction $\frac{gv}{f(v)}$, et son mouvement est lié à celui de la tige OM, c'est-à-dire à v; MG s'appuie sur la came et se trouve donc dirigée d'une façon constante suivant la tangente à l'hodographe et M décrit cette courbe.

(¹) On laisse de côté la solution singulière constituée par l'hélicoïde imaginaire développable à élément linéaire carré parfait.

Nous avons également étudié plusieurs mécanismes ne comportant pas l'emploi de came et applicables aux formes suivantes de la loi de résistance de l'air :

(1) $R = a(v - b)$,

(2) $R = bv^n$,

(3) $R = a + bv^n$,

(4) $R = a + b \log v$.

Les mécanismes relatifs aux lois (2), (3), (4), tracent les uns la courbe des retardations : $r = f(\theta)$, d'autres l'anamorphose de l'hodographe : $v = f(n\theta)$, qui donnent l'hodographe par transformation ponctuelle.

Le mécanisme relatif à la loi (1) offre un intérêt particulier en raison de l'importance de cette loi.

Sur le rayon OM de l'hodographe, prenons un point A tel que $OA = b$ et menons par A une verticale $AB = \frac{g}{a}$; MB sera la tangente à l'hodographe. OA et AB auront des longueurs constantes. Achevons le parallélogramme OABH ; H est un point fixe, HB une longueur constante : le mécanisme se compose donc d'un parallélogramme OAHB dans lequel le côté OH est fixe, le côté OA dirige la tige OM et le point G dirige la tige GM qui porte en M la lame coupante.

Nous avons étudié, en outre, un intégrateur comprenant une tige munie d'une lame coupante perpendiculaire à sa direction et permettant d'utiliser la propriété suivante des courbes en coordonnées polaires : la sous-normale est égale à la dérivée. On peut, à l'aide de cet intégrateur et de courbes analogues aux courbes isoclines de M. Massau, résoudre graphiquement les équations différentielles du premier ordre.

Enfin, nous avons considéré l'emploi d'une tige dont la longueur ρ est fonction de son orientation θ dans le plan suivant une loi :

$$\rho = \varphi(\theta).$$

Cette tige est munie à l'une de ses extrémités d'une lame longitudinale et à l'autre d'une lame transversale ; on voit que, si l'on fait varier θ, les lames traceront deux courbes conjuguées dont l'une sera la développée de l'autre, le rayon de courbure de celle-ci étant ρ ; or, de l'hodographe $v = f(\theta)$, on tire aisément $\rho = \varphi(\theta)$; le mécanisme à double lame est donc applicable au tracé continu de la trajectoire.

PHYSIQUE. — *Sur les déplacements des bandes d'absorption des cristaux sous l'action des variations de température.* Note de M. **Jean Becquerel**, présentée par M. Poincaré.

Dans plusieurs Notes précédentes (¹), on a vu que les bandes d'absorption des cristaux subissent un changement lorsque la température varie et deviennent plus fines et plus nettes aux basses températures. L'étude de la dispersion anomale aux environs d'un certain nombre de bandes a permis d'établir la loi de ce phénomène.

Il était important de rechercher si les variations de température produisent un déplacement des bandes dans le spectre. L'observation de quelques bandes fines du xénotime (et en particulier de la bande $522^{\mu\mu},1$ extrêmement sensible à l'action d'un champ magnétique) m'avait d'abord conduit à considérer les bandes comme gardant une position fixe. De nouvelles expériences ont montré que l'invariabilité observée pour certaines bandes du xénotime est un fait exceptionnel et que, dans le cas général, les bandes se déplacent sous l'influence de changements de température.

Les spectres de différents cristaux ont été photographiés au moyen d'un spectrographe à réseau plan de Rowland. En projetant sur la fente à différentes hauteurs l'image de la lame cristalline, on obtient, sans toucher au châssis, juxtaposés sur un même cliché les spectres qui correspondent à des températures différentes. La source de lumière étant une lampe à arc, quelques raies de l'arc servent de repères et permettent de comparer les positions des bandes.

Les bandes des cristaux de *tysonite* (fluorure de Ce, La, Di), de *parisite* (carbonate de Ce, La, Di, Ca avec fluor), de *monazite* (phosphate de Ce, La, Di, Th), bandes qui appartiennent au didyme, sont toutes plus ou moins *déplacées vers les petites longueurs d'onde lorsque la température s'abaisse.* Entre 25° et — 186° (air liquide) les déplacements sont en général de l'ordre de grandeur de $0^{\mu\mu},1$ à $0^{\mu\mu},2$; le plus grand changement a été observé pour les bandes $517^{\mu\mu},6$ de la tysonite et $518^{\mu\mu},9$ de la parisite : ces deux bandes qui semblent se correspondre dans des groupes dont la physionomie d'ensemble est la même se déplacent d'environ $0^{\mu\mu},37$.

Dans le xénotime (spectre de l'erbium) la plupart des bandes sont très

(¹) Jean Becquerel, *Comptes rendus,* 25 février, 23 mars, 13 mai 1907.

peu variables et certaines paraissent fixes. *Les sens des déplacements ne sont pas les mêmes pour les diverses bandes sensibles aux variations de température.*

Voici quelques exemples de la grandeur des déplacements : dans un groupe du xénotime particulièrement net, situé dans le vert, les bandes $520^{\mu\mu},6$ et $521^{\mu\mu},5$ se déplacent d'environ $0^{\mu\mu},04$ à $0^{\mu\mu},05$ vers le violet lorsque le cristal est plongé dans l'air liquide; les bandes $523^{\mu\mu},6$, $524^{\mu\mu},2$, $524^{\mu\mu},6$ se déplacent de $0^{\mu\mu},03$ à $0^{\mu\mu},05$ vers le rouge; les bandes $521^{\mu\mu},1$ et $522^{\mu\mu},1$ paraissent fixes. Il existe dans d'autres groupes quelques bandes plus sensibles, notamment les bandes $487^{\mu\mu},7$ et $408^{\mu\mu},2$, qui se déplacent respectivement de $0^{\mu\mu},08$ et de $0^{\mu\mu},1$ vers le rouge.

Les principaux résultats de ces observations sont les suivants :

1° Les bandes d'absorption des cristaux se déplacent la plupart du temps vers les petites longueurs d'onde lorsque la température s'abaisse; toutefois dans le xénotime un grand nombre de bandes se déplacent dans le sens opposé.

Cette variabilité dans le sens du déplacement me semble un phénomène tout à fait inattendu.

2° Il ne paraît y avoir aucune relation entre les déplacements des bandes sous l'action d'un champ magnétique, c'est-à-dire d'après la théorie de Lorentz entre la grandeur du rapport de la charge à la masse des électrons absorbants, et entre les changements de longueur d'onde produits par les variations de température.

3° Il ne semble pas non plus y avoir de relation entre la largeur des bandes et leur déplacement.

4° Il est intéressant d'observer que les bandes qui se correspondent dans des groupes analogues de cristaux différents contenant une même substance subissent des déplacements tout à fait comparables et peut-être même identiques (bandes $517^{\mu\mu},6$ de la tysonite et $518^{\mu\mu},9$ de la parisite).

Je rappelle en terminant que l'influence de la température sur l'absorption a fait, depuis fort longtemps, l'objet des recherches d'un grand nombre de physiciens. Brewster observa le premier en 1831 que la transparence des solides change lorsqu'on les chauffe. Schönbein en 1852 montra que beaucoup de corps se colorent par échauffement et au contraire deviennent plus blancs à basse température (— 70°). Parmi les résultats obtenus depuis et les interprétations plus ou moins contradictoires qui en ont été données, je me bornerai à citer les expériences de M. Rizzo [1] et celles de M. Königsberger [2].

---

[1] G.-B. Rizzo, *Atti di Torino*, t. XXVI, 1891, p. 632-638.
[2] J. Königsberger, *Drudes Ann.*, t. IV, 1901, p. 796-810.

M. Rizzo a reconnu que les bandes des verres de cobalt, didyme, manganèse se déplacent vers le rouge lorsqu'on élève la température. D'après M. Königsberger, dans les solides possédant l'absorption sélective, une élévation de température produit un déplacement des bandes vers le rouge et accidentellement un léger élargissement, la grandeur du maximum d'absorption ne paraissant pas changer. Ce résultat s'appliquerait seulement aux bandes larges et les bandes relativement fines, telles que les bandes d'un verre de didyme, ne changeraient pas; ces conclusions sont en opposition avec les expériences de M. Rizzo.

Il était donc important d'obtenir des résultats plus certains et de donner des valeurs approchées des déplacements des bandes sous l'action des changements de température. Les cristaux contenant des terres rares, qui possèdent des bandes très remarquables, sont tout à fait favorables pour effectuer ces recherches, surtout si l'on abaisse la température afin d'augmenter la netteté de ces bandes.

SPECTROSCOPIE. — *Sur une nouvelle méthode de production des spectres de flamme des corps métalliques.* Note de MM. **G.-A. Hemsalech** et **C. de Watteville**, présentée par M. Lippmann.

Au cours d'une expérience où il faisait passer du gaz d'éclairage dans un ballon au milieu duquel on pouvait produire une étincelle électrique entre des électrodes de cuivre, l'un de nous avait remarqué qu'une flamme alimentée par ce gaz se colorait en vert aussitôt qu'on faisait éclater une étincelle de capacité (1). Le gaz, après avoir quitté le ballon, avait, avant d'être enflammé, à parcourir un tuyau de caoutchouc de $0^{m},50$ de longueur environ et de 4^{mm} de diamètre intérieur : il était donc évident que les particules, arrachées aux électrodes par suite de l'explosion de l'étincelle, se trouvaient assez nombreuses et aussi suffisamment petites pour être entraînées par le gaz à une distance relativement grande. L'étincelle de self-induction ne produisait pas cette coloration de la flamme : dans ce cas, on le sait, la décharge n'est pas aussi brusque et explosive que dans celui de l'étincelle de capacité et, par conséquent, la projection de matière n'est pas abondante; elle est localisée dans un espace relativement restreint, entre les électrodes métalliques, et sert de pont conducteur aux oscillations.

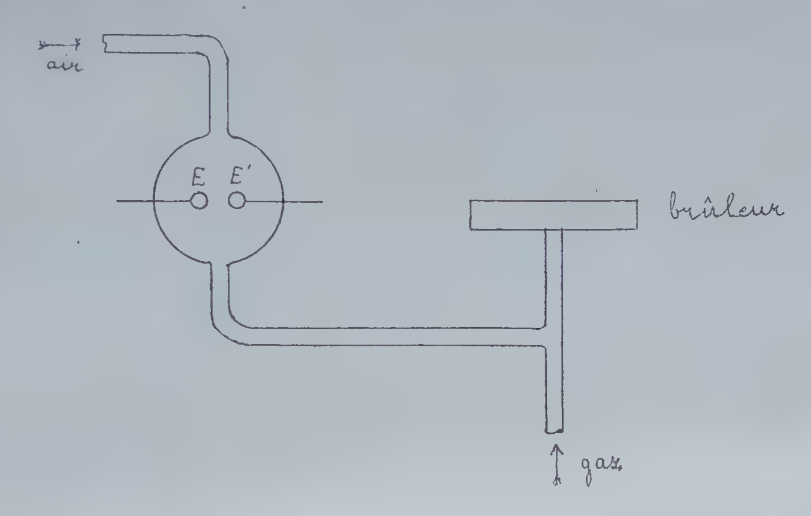
Enfin, le fait suivant a été observé par le second d'entre nous. Des électrodes étaient fixées au-dessus des cônes bleus d'une série de petites flammes élémentaires produites par un brûleur alimenté par un mélange de gaz et d'air (2). Lorsqu'on faisait éclater

(1) G.-A. Hemsalech, *Manchester Memoirs*, vol. XLVIII, part II, 1904.

(2) C. de Watteville, *Phil. Trans.*, série A, vol. CCIV, 1904, p. 146.

des étincelles de capacité entre les électrodes, on constatait aussitôt, dans le spectre de la flamme, la présence, à partir de la base de celle-ci, de raies dues au métal des électrodes, ce qui indiquait la projection de la matière jusqu'aux orifices du brûleur et son état de pulvérisation suffisant pour permettre la production d'un spectre de raies par la chaleur de la flamme.

Guidés par ces faits d'observation, nous avons établi une méthode très simple pour obtenir les spectres de flamme des métaux.



Un ballon, contenant les électrodes E et E′ du métal qu'on veut étudier, est intercalé sur le trajet du courant d'air qui produit dans le brûleur la combustion complète du gaz. On fait éclater entre E et E′, pendant toute la durée de l'expérience, des étincelles au nombre de dix, environ, par seconde, fournies par un condensateur de *forte* capacité. Dans ces nouvelles expériences, nous avons constaté que le spectre se compose des *mêmes éléments* que lorsqu'on utilise la méthode de M. Gouy. Nous citerons comme exemples le cas du fer, du plomb et de l'étain. Nous avons remarqué, de plus, que la quantité de matière arrachée aux électrodes, après une expérience de quelques heures, est faible et même, pour certains métaux, difficile à évaluer.

En résumé, cette méthode, qui évite des manipulations chimiques et des nettoyages d'appareils, offre l'avantage que fournit celle du pulvérisateur, de donner le spectre de flamme le plus riche en raies que l'on connaisse, tout en ne nécessitant l'emploi que d'une quantité très petite de matière. Nous avons commencé à utiliser ce procédé pour l'étude des spectres de flamme des métaux très précieux dont on ne pourrait se procurer facile-

ment une assez grande quantité de sel, et des corps tels que le silicium dont les seuls composés solubles, les silicates, sont d'un emploi peu commode.

PHOTOGRAPHIE. — *La microphotographie en couleur avec les plaques autochromes de MM. A. et L. Lumière.* Note de M. **Ch.-A. François-Franck**, présentée par M. Dastre.

Les plaques autochromes de MM. A. et L. Lumière se prêtent aisément aux reproductions microphotographiques : toutes les nuances des pièces histologiques sont fidèlement rendues, comme le sont les couleurs de tout autre objet et avec une égale facilité; un seul cliché y suffit.

Nous en avons fait tout d'abord l'essai au mois de mars dernier, dans le laboratoire et sous la direction de M. Auguste Lumière, à Lyon, où je m'étais rendu avec deux de mes assistants pour étudier sur place la technique de la microphotographie en couleur. Nos clichés microphotographiques sont, je crois, les premiers qui aient été obtenus par ce procédé, aucune plaque autochrome n'étant encore sortie des ateliers Lumière à cette époque.

Ces premiers résultats nous ont engagé à poursuivre à Paris, dans notre laboratoire du Collège de France qui possède un bon outillage microphotographique, les recherches entamées à Lyon; nous avons étudié un grand nombre de préparations avec l'assistance de Mlle L. Chevroton, spécialement chargée du service photographique.

Ainsi ont été reproduites, à l'arc voltaïque, dans tous leurs détails de coloration, à des agrandissements variant de 30 à 1000 diamètres et au delà, des pièces polychromes préparées dans mon laboratoire ou confiées par diverses personnes : à titre de spécimens, j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie quelques-uns de nos clichés en couleur, pris dans des séries très variées et démontrant la netteté du coloris, quelles que soient les teintes des pièces originales.

En regard de ces plaques colorées, j'ai l'honneur de présenter, d'une part, les diapositives de projection correspondantes sur ton noir ou sur ton chaud, et, d'autre part, les tirages sur papier des négatives ayant fourni les plaques de projection ordinaires.

La comparaison est tout à l'avantage des plaques polychromes.

Les préparations qui exigent *la lumière polarisée* sont tout aussi facilement reproduites que les pièces histologiques colorées. Je montre, comme types, des agrandis-

sements sur plaques autochromes de cristaux de Gneiss du mont Blanc, avec tous les détails de leurs reflets irisés visibles au microscope : l'examen comparatif de ces pièces en lumière polarisée et des clichés correspondants établit la fidélité de la reproduction microphotographique sur plaques autochromes.

Il y a donc là une ressource précieuse pour les recherches microphotographiques. Les démonstrations par la projection de diapositives dont la coloration a été automatiquement réalisée ne peuvent que gagner en précision et en vérité; elles écartent le danger trop réel du surchauffage des pièces originales souvent sacrifiées ainsi. L'étude elle-même des préparations agrandies gagne en facilité et en rapidité; le dessin à la chambre claire, avec addition à la main de couleurs reproduisant difficilement la couleur et la localisation des teintes de la préparation étant supprimé dans la plupart des cas, c'est une garantie d'authenticité associée à une économie de temps et de fatigue oculaire.

Si l'agrandissement sur plaque unique ne suffit pas à fournir une notion satisfaisante des différents plans d'une même pièce, ce qui arrive fréquemment, les plaques autochromes peuvent être utilisées pour les vues stéréoscopiques avec les microscopes binoculaires tels que la loupe de Zeiss, qui nous a fourni de bons clichés avec l'écartement stéréoscopique normal et la sensation de relief avec pénétration beaucoup plus nette avec les autochromes qu'avec les diapositives noires ou tons chauds.

Dans les cas examinés (agrandissements faibles ou importants de pièces polychromes, polarisation, stéréoscopie) les résultats ont été obtenus aussi simplement qu'avec des plaques ordinaires ortho, antihalo et panchromatiques. L'interposition d'un écran spécial ne complique en rien les opérations, puisqu'il est de règle d'employer un écran coloré variable en microphotographie; le développement et l'inversion, dont MM. Lumière ont précisé la formule, se font très aisément et en toute sécurité si l'on se conforme aux principes établis; en moins d'une demi-heure la plaque est prête pour la projection.

Le temps de pose est, comme toujours, un élément variable et difficile à apprécier *a priori*, la pratique seule peut guider : contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, étant donné qu'avec l'écran coloré Lumière, en opérant avec les appareils ordinaires à f 8 en plein éclairage solaire, on admet une seconde de pose, la durée de l'exposition pour les microphotographies à l'arc voltaïque, même avec des pièces peu transparentes et un fort diaphragme, n'a jamais dépassé 60 secondes dans nos expériences; avec des pièces de transparence moyenne 10 à 15 secondes sont très suffisantes; avec des préparations très fines et translucides, pour un faible agrandissement, 12 secondes à une bonne exposition (cliché de Daphnies).

Ces essais, que nous poursuivons avec des sources lumineuses variées,

suffisent à montrer déjà que les plaques autochromes constituent, pour la microphotographie en couleur, une précieuse acquisition [1].

CHIMIE. — *Remarque relative à la recherche du calcium.* Note de M. H. BAUBIGNY, présentée par M. Troost.

Dans une Note [2] publiée par F. Flanders en 1906, sous le titre *Nouvel essai qualitatif pour le calcium,* l'auteur dit avoir été amené, en raison de la difficulté de déceler le calcium en présence du baryum et du strontium, à chercher une réaction propre à ce métal.

A ce sujet, Flanders signale l'emploi du ferrocyanure de potassium en présence d'une forte quantité de sel ammoniac, comme donnant d'excellents résultats, et il s'étonne qu'en raison de sa sensibilité cette réaction n'ait pas encore été mise en pratique pour cet usage. Il donne alors le mode opératoire.

Je demande la permission de rappeler que dans un article publié en 1895 [3], *Sur les caractères analytiques d'un mélange de baryum, strontium, calcium,* j'ai déjà indiqué pour déceler le calcium cet emploi du ferrocyanure après saturation de la liqueur par du sel ammoniac, sans omettre la nécessité d'éliminer préalablement le baryum, qui, dans les mêmes conditions, quoique avec une sensibilité moindre, se comporte et précipite comme le calcium.

---

(1) Les clichés polychromes accompagnant cette Note ont été fournis par les préparations histologiques suivantes :

Cristaux du Gneiss (lumière polarisée). Coupe longitudinale de colonne vertébrale d'embryon en voie d'ossification (M. Oxner). Cancer du sein, début (M. Borrel). Coupe d'intestin de grenouille montrant l'absorption des graisses (Mlle Cernovodeanu et M. Victor Henri). Coupe de rein de lapin en état d'hypersécrétion (MM. Lamy, Mayer et Rathery). Coupe d'intestin de Salamandre (M. Guieysse). Coupe de membrane limitante operculaire de tanche. Coupe d'alevin. Daphnies colorées *in vivo*. Palette branchiale et natatoire de Branchippe.

(2) *Journ. amer. chem. Soc.,* t. XXVIII, p. 1509.

(3) *Bull. Soc. chim. Paris,* 3e série, t. XIII, p. 326.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le poids atomique absolu du manganèse.* Note de M. **Gustavus-D. Hinrichs**, présentée par M. Armand Gautier.

MM. Baxter et Hines ont récemment fait des expériences très soignées pour la détermination du poids atomique du manganèse ([1]). Ces auteurs trouvent les valeurs moyennes de 54,951 à 54,959. Le poids atomique du manganèse serait donc de 0,049 à 0,041, soit de 0,05, au-dessous de la valeur exacte 55.

Examinons les données de MM. Baxter et Hines par notre méthode de calcul directe et absolue. L'*excès analytique* étant la valeur décisive, nous l'employons ici, renvoyant faute de place pour les nombres obtenus par ces auteurs à la publication citée.

Série I. — Rapport atomique $\frac{2\,Ag}{Mn\,Br^2} = \frac{216}{215} = 1.00465$; changement -47; variation 2,13 ([2]).

Numéros :	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Matière	A	A	C	C	A	C	B
Excès analytique	—3	—1	—3	—4	0	0	5

Numéros :	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
Matière	A	B	B	B	C	D	D	D
Excès	—1	—5	—2	1	—3	2	—1	3

La concordance des expériences de MM. Baxter et Hines exprimée par la petitesse des excès analytiques est très remarquable, oscillant entre 5 et —5 de la cinquième décimale du rapport analytique *argent : bromure de manganèse*. La moyenne des excès analytiques n'est que —1 à la cinquième décimale. Comme la variation est 2,13, soit $\frac{2}{1000}$, le poids atomique correspondant à la valeur moyenne des rapports analytiques sera 55,002. L'oscillation totale 10 de ces rapports (excès de 5 à —5) correspond à 10 fois la variation 2,13, soit $\frac{21,3}{1000}$; on voit que l'excès trouvé de $\frac{2}{1000}$ pour la moyenne est tout à fait en dedans des limites des erreurs expérimentales, c'est-à-dire au-dessous de la précision atteinte. La valeur déterminée est donc 55,000. Donc 55 *est exactement la valeur du poids atomique absolu du manganèse* d'après les 15 déterminations de la première série de MM. Baxter et Hines, soumises à notre méthode de calcul qui n'introduit aucune valeur étrangère aux expériences.

([1]) *Phys. chem. Centralblatt*, t. III, 1906, p. 724-726; tiré du *Journal Amer. Chem. Society*, vol. XXVIII.

([2]) Tous ces termes ont été définis plusieurs fois dans nos Notes antérieures. Les valeurs prises absolues sont : Ag = 108, Br = 80, Mn = 55.

Pour la matière A tirée du permanganate (nos 1, 2, 5, 8) la somme des quatre excès analytiques est —5, dont la moyenne est $-1\frac{1}{4}$, correspondant à une déviation du poids atomique de + 0,0023 de la valeur absolue 55. De même, pour les nos 7, 9, 10, 11 de la matière B (aussi tirée du permanganate) ces nombres sont : — 1, $-\frac{1}{4}$ et + 0,0005.

Pour les quatre expériences (nos 3, 4, 6, 12) de la matière C originaire de la pyrolusite naturelle les valeurs sont — 10, $-2\frac{1}{2}$ et + 0,0053.

Pour les D (nos 13, 14, 15), tirées d'un sulfate commercial, nous trouvons les nombres + 4, $+1\frac{1}{3}$ et — 0,0028.

Il est aussi intéressant qu'important d'observer que ces déviations des moyennes de la valeur absolue Mn = 55 ne sont pas seulement très minimes, mais varient en grandeur, *et même en signe*, avec le degré de pureté ou la provenance de la matière examinée; ce qui démontre une fois de plus le caractère accidentel de ces déviations et confirme la valeur absolue du poids atomique Mn 55 exactement.

Série II. — Rapport atomique $\frac{2\,AgBr}{Mn\,Br^2} = \frac{376}{215} = 1,74884$; changement (pour 0,1 dans Mn) — 82; donc la variation est + 1,22.

Les seize expériences (nos 16 à 31) donnent les excès analytiques suivants :

Numéros :	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.
Excès.....	— 3	0	3	1	8	5	— 7	2
Numéros :	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.
Excès.....	6	— 5	7	15	9	8	18	9

La concordance est beaucoup moindre dans la série II avec *deux* binaires que dans la série I où nous avions seulement *un* binaire. La réaction est ici trop complexe (voir *True atomic Weights*, 1894, p. 140-144).

L'excursion totale est — 7 à 18, soit 25; c'est 2 fois et demie la valeur de la série I. L'excès moyen est de + 4,75, correspondant à — 5,8 millièmes dans le poids atomique, lequel serait donc Mn = 54,9942, soit 54,994.

Les séries III et IV comprennent huit déterminations chacune, des nos 32 à 38 et de 39 à 45. Les excès sont tous au-dessus (de 15 à 24 dans III et de 10 à 33 dans IV); c'est confirmatoire de l'infériorité bien connue de la réaction des chlorures (¹). Il ne sera donc pas nécessaire d'entrer dans les détails de ces expériences. On doit définitivement abandonner les méthodes chimiques défectueuses (*Absolute atomic Weights*, 1901, p. 90-91).

(¹) Voir *True atomic Weights*, 1894, p. 121-128.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'acide arsénique et les acides méthylarsiniques.* Note de MM. **E. Baud** et **A. Astruc**, présentée par M. A. Ditte.

Dans une Note présentée à l'Académie, dans la séance du 18 juillet 1904 (¹), nous avons donné pour chaleurs de substitution du sodium à l'hydrogène des groupes hydroxyles de l'acide monométhylarsinique, les valeurs suivantes :

$$O = As \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \text{ sol.} + \text{Na sol.} = \text{H gaz} + O = As \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -O\,Na \\ \diagdown OH \end{matrix} \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 46^{Cal},37$$

$$O = As \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -O\,Na \\ \diagdown OH \end{matrix} \text{ sol.} + \text{Na sol.} = \text{H gaz} + O = As \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ -O\,Na \\ \diagdown O\,Na \end{matrix} \text{ sol.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 43^{Cal},04$$

dont la moyenne est $+ 44^{Cal},705$.

Nous avons poursuivi ces recherches de manière à pouvoir comparer les nombres ci-dessus à ceux fournis par l'acide arsénique et par l'acide diméthylarsinique ou cacodylique.

Nous avons opéré de la même manière que pour l'acide monométhylarsinique, c'est-à-dire que nous avons déterminé les chaleurs de dissolution de l'acide pur et des sels sodiques anhydres, ainsi que les chaleurs de neutralisation de l'acide dissous par une, deux ou trois molécules de soude en solution (²).

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 212.

(²) Bien que n'ayons pu isoler l'acide arsénique pur $As\,O^4\,H^3$, nous avons admis que sa chaleur de dissolution était nulle, parce qu'elle doit être comprise entre les chaleurs de dissolution des hydrates $As^2O^5, 4\,H^2O$ et $As^2O^5, 1,5\,H^2O$ qui sont respectivement de $-2^{Cal},514$ et de $+2^{Cal},306$.

L'arséniate trisodique a été obtenu par déshydratation du sel cristallisé vers 350°. Pour nous assurer qu'il n'avait pas subi de modification moléculaire susceptible de fausser les mesures thermiques, nous avons ajouté à la solution de ce sel, dans le calorimètre, de l'azotate d'argent en quantité calculée pour précipiter exactement tout l'arsenic à l'état d'arséniate triargentique.

D'autre part, nous avons préparé dans le calorimètre une solution d'arséniate trisodique par addition de soude à de l'acide arsénique et nous avons versé dans le mélange de l'azotate d'argent. Dans les deux cas, le dégagement de chaleur rapporté à une molécule d'arséniate trisodique a été le même ($+ 16^{Cal},25$). L'arséniate trisodique préparé à 350° est donc bien le même, au moins à l'état dissous, que celui obtenu à froid.

C'est ainsi que nous avons obtenu pour l'acide arsénique :

$$AsO^4H^3_{sol.} + Na_{sol.} = H_{gaz} + AsO^4NaH^2_{sol.} \ldots\ldots \quad +57^{Cal},15$$
$$AsO^4NaH^2_{sol.} + Na_{sol.} = H_{gaz} + AsO^4Na^2H_{sol.} \ldots\ldots \quad +45,87$$
$$AsO^4Na^2H_{sol.} + Na_{sol.} = H_{gaz} + AsO^4Na^3_{sol.} \ldots\ldots \quad +40,76$$

dont la moyenne est de $+ 47^{Cal},92$.

Les valeurs correspondantes pour l'acide phosphorique sont $+ 60^{Cal},60$, $+ 49^{Cal},20$ et $38^{Cal},33$ dont la moyenne est $+ 49^{Cal},38$ (¹).

L'acide arsénique est donc un peu moins acide que l'acide phosphorique, mais la différence est relativement assez faible.

Nous avons trouvé pour l'acide cacodylique :

$$O = As\begin{cases} CH^3 \\ CH^3_{sol.} \\ OH \end{cases} + Na_{sol.} = H_{gaz} + O\,As\begin{cases} CH^3 \\ CH^3_{sol.} \\ ONa \end{cases} \ldots\ldots \quad +41^{Cal},72$$

Ce qui donne, en résumé :

	Cal
1° Pour l'acidité moyenne de l'acide arsénique	+ 47,92
2° Pour l'acidité moyenne de l'acide monométhylarsinique.	+ 44,705
3° Pour l'acidité de l'acide cacodylique	+ 41,72

La fixation d'un groupe CH^3 à l'atome d'arsenic diminue donc l'acidité de l'acide arsénique de $3^{Cal},22$ et la fixation d'un second groupe l'abaisse encore d'une quantité à peu près égale : $2^{Cal},98$.

Ces nombres sont parfaitement d'accord avec la règle proposée par M. de Forcrand, relativement à l'acidité des alcools. [*Valeur thermique de la fonction hydroxyle* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1620-1900). — *Sur l'acidité des alcools* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1758-1900).]

Le groupe CH^3 diminue l'acidité de $5^{Cal},63$, lorsqu'il est uni directement à l'hydroxyle ; mais, lorsqu'il est relié à ce dernier, par l'intermédiaire d'atomes ou de radicaux, son influence n'est plus que $\overline{0,56}^{\,n}$ de son influence normale, *n* étant le rang dans la chaîne, compté à partir du groupement fonctionnel.

Pour l'acide monométhylarsinique

$$CH^3 - \underset{\underset{O}{\|}}{As}\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

(¹) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 611.

$n = 1$ étant l'influence du groupe CH^3 doit être :

$$-0,56 \times 5^{Cal},63 = -3^{Cal},178$$

ce qui donne pour l'acidité moyenne calculée

$$47^{Cal},92 - 3^{Cal},178 = 44^{Cal},742,$$

au lieu de $44^{Cal},70$ trouvé expérimentalement.

Pour l'acide diméthylarsinique ou cacodylique, l'influence des deux groupes CH^3 sera $-0,56 \times 5^{Cal},63 \times 2 = -6^{Cal},356$ et l'acidité calculée sera $47^{Cal},92 - 6^{Cal},356 = 41^{Cal},564$, tandis que l'expérience donne $41^{Cal},72$.

La règle établie par M. de Forcrand pour les alcools se vérifie donc bien avec des corps assez différents, tels que les acides arsénique, monométhylarsinique et diméthylarsinique [1].

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'action du fluor sur le sélénium en présence du verre.* Note de M. **Paul Lebeau**, présentée par M. A. Ditte.

Dans les conclusions de ma dernière Note [2] sur l'action du fluor sur le sélénium, j'ai exprimé l'opinion que l'hexafluorure de sélénium décrit par M. Prideaux [3] pouvait être un oxyfluorure. Sir William Ramsay [4] ayant présenté quelques objections contre cette affirmation, je me crois obligé de donner dès aujourd'hui quelques explications complémentaires, bien que mon travail ne soit pas encore terminé.

Je m'empresse de reconnaître que j'aurais pu exprimer plus exactement ma pensée en disant que l'hexafluorure de M. Prideaux pouvait être un mélange d'oxyfluorures ou de fluorure et d'oxyfluorure de sélénium. La densité de ce gaz ne correspondant pas à la densité de $SeOF^4$ ni à celle de SeO^2F^2, je ne pouvais songer à l'identifier avec l'un ou l'autre de ces composés. J'avais d'ailleurs trouvé moi-même une densité très voisine de celle donnée par ce savant. Si, malgré ce fait et malgré les intéressantes

---

(1) Nous publierons dans un Mémoire plus étendu les détails de ces déterminations, ainsi que les résultats acidimétriques.

(2) P. Lebeaux, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1042.

(3) Prideaux, *Chemical Society*, t. LXXXIX, 1906, p. 316.

(4) Sir William Ramsay, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1196.

observations physico-chimiques signalées par M. Prideaux entre les hexafluorures de soufre, de sélénium et de tellure, j'ai cru devoir faire quelques réserves sur la véritable nature du gaz résultant de l'action du fluor sur le sélénium en présence du verre, c'est à cause de deux raisons principales, l'une d'ordre physique, l'autre d'ordre chimique.

En soumettant au fractionnement le gaz provenant de plusieurs préparations de manière à recueillir dans différents flacons les produits plus ou moins volatils j'ai constaté des différences appréciables dans les valeurs des densités des produits de tête et de queue.

Le gaz des flacons de tête a une densité correspondant bien à SeF^6. J'ai trouvé 6,65, 6,58 et 6,72 au lieu de 6,59, densité théorique. Mais les derniers flacons contiennent une quantité suffisante d'un gaz plus léger pour donner une densité nettement inférieure. J'ai obtenu pour les flacons de queue provenant de trois fractionnements différents les nombres 6,28, 6,40 et 6,44.

Au point de vue chimique, j'ai également trouvé des compositions différentes. L'analyse quantitative de ces gaz présente de grandes difficultés et je n'ai pu obtenir de résultats satisfaisants qu'en faisant appel à de nouvelles méthodes. C'est grâce à l'emploi des métaux ammoniums pour le dosage du fluor et du sélénium, que j'ai pu obtenir des résultats exacts. La décomposition par la chaleur dans des tubes de silice nous a fourni un moyen rapide d'évaluer le fluor à l'état de fluorure de silicium. Je me propose d'exposer l'ensemble de ces recherches dans une prochaine Communication.

Sir William Ramsay attribue au rôle réducteur du cuivre la formation du tétrafluorure en présence de ce métal. Sur ce point, il m'apparaît que cette explication n'est pas suffisante. Outre que ce rôle réducteur n'intervient pas dans des conditions analogues lors de la formation de l'hexafluorure de soufre, j'ai préparé également le tétrafluorure de sélénium dans un appareil en platine qui ne présentait pas trace d'attaque après l'expérience. Enfin, ce tétrafluorure se forme aussi dans l'action du fluor sur le sélénium en présence du verre. On observe, au delà de la partie du tube où se produit la combustion, la condensation d'un liquide incolore qui disparaît peu à peu en corrodant le verre, et en laissant un produit blanc pulvérulent analogue à celui qu'a décrit M. Prideaux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la solubilité de l'alumine dans le sulfure d'aluminium et de la magnésie dans le sulfure de magnésium.* Note de M. **Marcel Houdard**, présentée par M. A. Ditte.

La reproduction de l'alumine cristallisée a été l'objet de nombreuses recherches; les expériences célèbres d'Ebelmen, de Sainte-Claire Deville et Caron, d'Hautefeuille, Debray, Frémy et Feil, de Daubrée et de De Sénarmont, ont permis à ces savants de réaliser cette synthèse. Moissan, en chauffant au four électrique de l'alumine amorphe, a obtenu une masse fondue, cristalline, dont la surface présentait des pointements de cristaux très bien formés. Enfin Verneuil a préparé des rubis de plusieurs carats en fondant un mélange d'alumine et d'oxyde de chrome au moyen du chalumeau oxhydrique, en se plaçant dans des conditions particulières.

Pendant le cours des recherches que nous avons entreprises sur les sulfures fusibles à haute température, il nous a été donné de constater que, si l'on fond au four électrique du sulfure d'aluminium sans prendre de précautions spéciales afin d'éviter sa décomposition par l'humidité de l'air, la matière fondue, attaquée par l'acide chlorhydrique étendu, abandonne un résidu insoluble d'alumine cristallisée.

Nous avons alors préparé un mélange de 10g de sulfure et de 5g d'alumine amorphe, et nous l'avons chauffé 4 minutes au four électrique au régime de 600 ampères et de 90 volts. La masse fondue que nous avons obtenue a été attaquée par l'acide chlorhydrique; l'analyse quantitative des cristaux libérés nous a donné les nombres suivants :

Al^2O^3 pour 100.........	98,16	98,92

Cette alumine contient de minimes quantités de fer; elle est insoluble dans les acides chlorhydrique, azotique, fluorhydrique concentrés. La potasse fondue l'attaque lentement; le mélange d'azotate et de carbonate de potasse est presque sans action; seul le bisulfate maintenu en fusion la dissout assez rapidement. Les cristaux obtenus par cette méthode sont de très petites dimensions; la cristallisation est confuse, en raison de la grande vitesse du refroidissement.

Afin de préparer des cristaux plus nets nous avons cherché à retarder la solidification et nous avons opéré en présence d'une plus grande quantité de dissolvant. Le mélange, constitué par 25g de sulfure et 5g d'oxyde, a été placé dans un petit creuset de charbon, fermé par un couvercle entrant à frottement doux, et introduit lui-même dans un grand creuset couvert; l'espace annulaire, entre les deux creusets, a été rempli de coke de pétrole pulvérisé. Dans ces conditions, il est nécessaire de chauffer au moins pendant 5 minutes, en employant un arc de 600 ampères et 90 volts, pour atteindre la fusion complète. Grâce à ces précautions la masse a pu refroidir assez lentement. Les cristaux que nous avons obtenus ainsi sont beaucoup mieux formés et de

dimensions plus grandes que les premiers. Par l'examen au microscope nous avons pu reconnaître que cette alumine était rhomboédrique, et que, placée entre les nicols, elle agissait sur la lumière polarisée.

Les essais que nous avons entrepris pour colorer cette alumine ne nous ont fourni que des cristaux incolores; nous avons retrouvé le chrome à l'état de métal carburé. Dans ce milieu réducteur l'alumine ne prend aucune coloration.

Magnésie. — La magnésie cristallisée, que l'on rencontre dans la nature sous forme de périclase, est cubique; les cristaux obtenus par Ebelmen ([1]), Sainte-Claire Deville ([2]), Debray ([3]), Bruegelmann ([4]), Otto et Kloos ([5]), Moissan ([6]) et de Schulten ([7]), appartiennent au même système cristallin, tandis que ceux que Dumas ([8]) a rencontrés dans le chlorure de magnésium, fondu et partiellement décomposé, sont constitués par des lamelles hexagonales. Le sulfure de magnésium amorphe, étant encore plus altérable à l'air humide que le sulfure d'aluminium, si l'on fond ce composé au four électrique, le produit que l'on obtient renferme de la magnésie cristallisée.

Nous avons répété cette expérience en employant le dispositif décrit pour l'alumine, et en chauffant un mélange de 25g de sulfure et de 5g d'oxyde pendant 10 minutes, au régime de 600 ampères et 90 volts. La masse fondue attaquée par l'acide chlorhydrique étendu, laisse un résidu de cristaux présentant la composition suivante :

$$MgO \text{ pour } 100 : 99,12 ; 98,93.$$

M. Ditte ([9]) a indiqué les variations de densité de la magnésie calcinée à différentes températures et décrit les changements de propriété correspondants. Nous avons déterminé la densité à 0° des cristaux que nous avons obtenus; les nombres trouvés sont les suivants :

$$D_0 = 3,579 ; 3,582.$$

Ces nombres sont supérieurs à ceux que M. Ditte a donnés pour la den-

---

([1]) Ebelmen, *Comptes rendus*, t. XXXIII, 1851, p. 525, et *Jahresb.*, 1851, p. 15.
([2]) Deville, *Comptes rendus*, t. LIII, 1861, p. 199 et 1267, et *Jahresb.*, 1861, p. 7.
([3]) Debray, *Comptes rendus*, t. LII, 1861, p. 985, et *Jahresb.*, 1861, p. 8.
([4]) Bruegelmann, *Zeit. anal. Chem.*, t. XXIX, 1890, p. 123.
([5]) Otto et Kloos, *Berichte chem. Gesell.*, 1891, p. 1480.
([6]) Moissan, *Le Four électrique*, p. 34.
([7]) De Schulten, *Bull. Soc. Min.*, t. XXI, 1898, p. 87, et *Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, p. 343.
([8]) Dumas, *Ann. Ch. Ph.*, 3e série, t. LV, 1859, p. 187, et *Jahresb.*, 1859, p. 5.
([9]) A. Ditte, *Comptes rendus*, t. LXXIII, 1871, p. 111 et 191.

sité de la magnésie calciné au four à vent à la température du rouge blanc ($D_0 = 3,5705$; $3,5692$) et un peu inférieurs à ceux donnés par Moissan [1] pour la magnésie fondue au four électrique ($D_0 = 3,654$).

L'acide chlorhydrique concentré dissout très lentement à chaud la magnésie cristallisée dans le sulfure; l'acide azotique agit de même; l'acide sulfurique l'attaque à peine à froid; à chaud la dissolution est assez rapide. L'examen cristallographique nous a permis de constater que les cristaux obtenus sont cubiques (la forme observée est en général l'octaèdre) et qu'ils sont sans action sur la lumière polarisée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les alliages de nickel et d'étain.* Note de M. **Em. Vigouroux**, présentée par M. A. Haller.

Le 18 mars et le 2 avril derniers, nous avons publié dans ces *Comptes rendus* nos premiers résultats touchant des alliages de nickel et d'étain riches en étain; nous continuerons par l'étude de teneurs comprises entre 0 et 40 pour 100.

Les préparations sont toujours effectuées à l'aide du four Schlœsing chauffant un tube en porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène et à l'intérieur duquel se trouve une nacelle en magnésie portant le mélange des deux métaux, le nickel étant en poudre et l'étain à l'état de grenaille assez fine. Dans les deux premiers essais, le mélange était comprimé en cylindres.

Un *premier essai* fournit un culot renfermant 9,01 pour 100 d'étain, peu magnétique, peu susceptible d'être pilé; pour le fragmenter il faut la lime; il présente une texture homogène et une sonorité très perceptible. L'acide chlorhydrique l'attaque complètement dès qu'il est suffisamment concentré; de même, l'acide azotique commercial. Toutefois, sous l'action d'une solution à 1 pour 100 de ce dernier, le nickel s'attaque surtout le premier et, dans le très faible résidu recueilli finalement, résidu altérable à l'air, la teneur en étain avait déjà atteint 34,19 pour 100.

Un *second essai* donne un alliage titrant 22,74 pour 100, de texture cristalline, peu magnétique, difficilement rayé par l'acier, facilement brisé à l'aide du mortier d'abich; l'acide chlorhydrique concentré le dissout aisément, l'acide azotique concentré laisse un résidu.

10g environ, broyés, puis traités par une solution d'acide azotique à 10 pour 100,

---

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXVIII, 1894, p. 506.

s'attaquent vivement d'abord avec dissolution d'une grande quantité de nickel et dépôt d'un corps cristallin, dense, accompagné d'acide métastannique et d'une matière noirâtre qui, par lévigation, s'enlèvent en partie. Après élimination du premier, par traitement rapide dans la potasse en solution chaude et concentrée en creuset d'argent, et de la matière noire par décantation, il reste 2g à 3g de très beaux cristaux de couleur claire tirant sur le brun, d'action nulle sur l'aiguille aimantée et titrant :

	I.	II.
Nickel pour 100	59,04	59,61
Étain »	40,05	39,54
	99,09	99,15

Un *troisième essai* engendre un produit constitué par 35,05 pour 100, très cassant, se broyant facilement, faiblement magnétique. Une première attaque à l'aide d'une solution d'acide azotique à 15 pour 100, suivie d'un traitement à la potasse, isole un corps dont la composition est donnée par I; une seconde attaque très prolongée de ce dernier, à l'aide de l'acide azotique à 10 pour 100, également suivie d'un traitement à la potasse, amène encore l'apparition d'une matière bronzée, cristalline, présentant la composition II et non magnétique :

	I.	II.
Nickel pour 100	59,37	60,22
Étain »	40,27	39,71
	99,64	99,93

Un *quatrième essai* forme un culot bien fondu, comme les précédents, cassant, sonore, peu magnétique, de couleur bronzée, particulièrement bien cristallisé, comme le montre sa cassure qui rappelle celle du granit. Sa composition est :

	I.	II.
Nickel pour 100	61,54	61,40
Étain »	37,66	37,51
	99,20	98,91

11g,800 du culot broyé sont soumis à l'action de l'acide azotique à 10 pour 100, en solution bouillante. L'attaque, moins vive que dans les cas précédents, entraîne encore le passage de nickel dans la liqueur et la formation d'un résidu métallique brun clair souillé d'un peu d'acide métastannique qu'on enlève par la potasse; on recommence cette série d'actions plusieurs fois, le résidu ayant été pilé. Lorsqu'il ne pèse plus que 5g,3, c'est-à-dire lorsqu'il a été réduit à peu près de moitié, son analyse donne les chiffres au-dessous de *a*. Une nouvelle action par l'acide azotique à 15 pour 100, puis par la potasse, effectuée sur 5g de ce résidu, ne laisse que 3g,2 de matière dont l'analyse donne les chiffres au-dessous de *b* et de *c*. Une dernière enfin, portant sur cette substance résiduelle, amène un dernier résidu renfermant les proportions indiquées

au-dessous de *d*. Tous ces chiffres indiquent la constance de sa composition qui répond à Ni^3Sn :

	a.	*b*.	*c*.	*d*.	Calculé pour Ni^3Sn.
Nickel pour 100......	61,12	59,64	59,30	59,02	59,78
Étain »	38,54	40,75	40,99	41,00	40,22
	99,66	100,39	100,29	100,02	100,00

Propriétés. — Ce corps présente généralement la couleur brun clair lorsqu'il est en poudre (cette dernière fonce à l'air bien que lentement); les culots qui l'engendrent ont l'aspect d'autant plus bronzé que leur composition est plus voisine de sa formule; sa nuance diffère absolument de celle du corps NiSn étudié précédemment qui tire plutôt sur le gris d'acier. Il n'est pas magnétique, bien que les culots qui l'engendrent le soient, et est soluble dans le nickel. Sa densité à zéro égale 8,98 (moyenne de trois déterminations), sa densité calculée serait de 8,17.

Au rouge, il est attaqué par l'oxygène; par le chlore avec incandescence. L'acide chlorhydrique agit, dès la température ordinaire, même en solution étendue; à chaud, la dissolution peut y devenir complète. L'acide sulfurique produit un effet plus rapide; l'eau régale est encore plus énergique. L'acide azotique étendu et froid ne manifeste que peu d'action; chaud, il n'agit que légèrement; à l'état concentré et chaud, il fait apparaître de l'acide métastannique; toutefois c'est, parmi les acides usuels, celui auquel notre corps oppose le plus de résistance. La potasse en solution n'a pas d'action; en fusion, elle n'exerce que très lentement son effet corrosif.

En résumé : 1° des alliages nickel-étain renfermant jusqu'à 40 pour 100 environ de ce dernier et qui sont magnétiques (bien que faiblement) finissent par abandonner, sous l'action de l'acide azotique et de la potasse, un corps non magnétique répondant à la formule Ni^3Sn.

2° Au-dessous d'une teneur très voisine de 40 pour 100, tous ceux que nous avons examinés influencent l'aiguille aimantée; au-dessus, leur influence nous a paru nulle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Glycol de l'anéthol; sa transformation en anisylacétone.* Note de MM. **Tiffeneau** et **Daufresne**, présentée par M. A. Haller.

L'étude de la tranformation des α-glycols en aldéhydes ou cétones, entreprise par l'un de nous soit seul ([1]), soit en collaboration avec M. Dorlencourt ([2]), a permis de rapprocher et de comparer les réactions suivantes :

Transformations sans transpositions de structure :

I. $R'-CHOH-CHOH-R \rightarrow R'-CH=COH-R \rightarrow R'-CH^2-CO-R$ ([3]),

II. $Ar-CHOH-CHOH-R \rightarrow Ar-CH=COH-R \rightarrow Ar-CH^2-CO-R$ ([4]);

Transformations avec transpositions de structure :

III. $Ar-CHOH-COH\langle^{R}_{R'} \rightarrow Ar-COH=C\langle^{R}_{R'} \rightarrow CHO-C(Ar)(R)(R')$ ([5]),

IV. $Ar-CHOH-CHOH-Ar \rightarrow Ar-COH=CH-Ar \rightarrow CHO-CH\langle^{Ar}_{Ar}$ ([6]).

On a pu ainsi établir que la transformation des α-glycols en aldéhydes ou cétones s'accompagne de migrations moléculaires lorsque l'oxhydrile le plus résistant se trouve au voisinage du groupe aromatique Ar. La classique transformation de l'*hydrobenzoïne* en *diphénylacétaldéhyde*, restée jusqu'ici un fait isolé et sans analogue, s'est trouvée dès lors rattachée à un groupe très important de transpositions spécialement étudiées par l'un de nous et désignées sous le nom de *transpositions phényliques* ([7]).

([1]) Tiffeneau, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1260; t. CXLII, 1537.
([2]) Tiffeneau et Dorlencourt, *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 126, 651, 1242.
([3]) Krassoutsky, *Journ. Soc. chim. rus.*, t. LXXIV, p. 537.
([4]) Tiffeneau, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. X, p. 78.
([5]) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*
([6]) Breuer et Zincke, *Liebig's Annalen*, t. CXCVIII, p. 182.
([7]) Tiffeneau, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1505; t. CXXXVII, p. 989.

Nous nous sommes proposé de généraliser la réaction II qui n'avait été effectuée que sur le méthylphénylglycol symétrique; cette généralisation, qui avait tout d'abord paru superflue, était devenue nécessaire à la suite d'un travail de MM. Balbiano et Paolini ([1]) annonçant la transformation de ces glycols (par $ZnCl^2$) en aldéhydes hydrocinnamiques et non en arylacétones

$$ArCHOH - CH\,OH - CH^3 \rightarrow ArCH^2 - CH^2 - CHO.$$

Bien que l'identification des aldéhydes obtenues par ces auteurs n'ait pas été achevée et bien que les points de fusion annoncés pour leurs oximes et semicarbazones coïncident bien plus avec ceux des arylacétones (Wallach, Hœring, Béhal et Tiffeneau) qu'avec ceux des aldéhydes hydrocinnamiques déjà décrits (Fourneau et Tiffeneau), nous avons poursuivi l'étude de cette transformation.

Nos glycols ont été obtenus au moyen des dibromures propényliques qu'on a pu, par chauffage avec les acétates d'argent ou de plomb en liqueur acétique, transformer en diacétates correspondants; la saponification de ces éthers conduit aux glycols propényliques.

Action des acétates métalliques sur le dibromure d'anéthol. — Hœring ([2]) a montré que les dibromures propényliques sont transformés par l'acétate de sodium acétique en acétobromhydrines. Par chauffage avec les acétates de *plomb* (2^{mol}) ou d'*argent* en liqueur acétique, nous avons obtenu tantôt des diacétates de glycol, tantôt, comme Hœring, des acétobromhydrines qui, à la distillation, perdent une partie de leur acide acétique pour donner des dérivés bromés non saturés.

Il nous a été jusqu'ici impossible de préciser les conditions qui favorisent l'une ou l'autre de ces réactions. Le diacétate du glycol de l'anéthol bout vers 187°-189° sous 12^{mm}; $d_0 = 1,127$; l'acétobromhydrine bout vers 180°-185° sous 14^{mm}; $d_0 = 1,460$, et le dérivé bromé $OCH^3 - C^6H^4 - CH = CBr - CH^3$ distille vers 153°-154° sous 15^{mm}; $d_0 = 1,325$.

L'ébullition de la solution acétique du dibromure d'anéthol avec l'*acétate de zinc* donne lieu à une transformation inattendue en *p*-méthoxyhydratropaldéhyde, avec transposition moléculaire; on peut provisoirement expliquer cette réaction comme suit :

$$OCH^3 - C^6H^4 - CH^2(CO^2 - CH^3) - CHBr - CH^3 \xrightarrow{-HBr} OCH^3 - C^6H^4 - CH^2(CO^2 - CH^3) - C = CH^3 \rightarrow$$

$$\rightarrow OCH^3 - C^6H^4 - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH(CO^2 - CH^3) \xrightarrow{+CH^3CO^2H} OCH^3 - C^6H^4 - CH\begin{cases}CH(CO^2CH^3)^2\\ CH^3\end{cases}.$$

([1]) *Gaz. chim. ital.*, 1906 et 1907.

([2]) Hœring, *D. ch. Ges.*, t. XXXVIII, p. 3471.

Glycol de l'anéthol et transformation en anisylacétone. — Ce glycol [1] a été précédemment obtenu par MM. Balbiano et Nardacci par oxydation de l'anéthol par l'acétate mercurique (var. α fond à 114°-115°, var. β fond à 62°-63°). La saponification de l'éther diacétique ci-dessus décrit nous a fourni directement le glycol de l'anéthol fusible à 116°. Distillé dans le vide, ce glycol perd de l'eau et il passe à la distillation un composé cristallisé (fus. à 98°, éb. 240°-250° sous 14^{mm}) qui paraît être l'oxyde diéthylénique correspondant.

Nous avons soumis ce glycol à l'action de l'acide sulfurique au $\frac{1}{5}$; le produit entraîné par la vapeur d'eau ne colore pas le réactif de Schiff; l'oxyde d'argent [2] le transforme en acide anisique; avec l'iode et la potasse il donne de l'iodoforme et de l'acide méthoxyphénylacétique; enfin, sa semicarbazone et son oxime fondent respectivement à 175° et à 74°; le glycol de l'anéthol s'est donc bien transformé en anisylacétone d'après l'équation

$$OCH^3-C^6H^4-CHOH-CHOH-CH^3 = H^2O + OCH^3-C^6H^4-CH^2-CO-CH^3.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de cyclisation des acides adipiques et piméliques substitués.* Note de M. **H.-G. Blanc**, présentée par M. A. Haller.

La méthode classique au moyen de laquelle on passe des acides bibasiques (piméliques et adipiques) aux cétones cycliques correspondantes (hexanones et pentanones), c'est-à-dire la calcination des sels de calcium, ne va pas sans présenter de nombreux inconvénients.

En particulier, il est indispensable de n'opérer que sur de petites quantités de sel, dans un long tube chauffé électriquement quand on le peut; l'emploi du vide pendant la distillation de la cétone donne souvent des ré-

---

(1) MM. Godefroy et Varenne (*Comptes rendus*, t. CXL, p. 591) ont décrit un prétendu glycol de l'anéthol obtenu par action de la potasse alcoolique sur le dibromure d'anéthol et entraînement à la vapeur d'eau; or, ce sont précisément les conditions pour lesquelles Wallach et Pond (*D. chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 2088 et 2714) ont pu transformer directement le même dibromure en acétone

$$OCH^3-C^6H^4-CO-CH^2-CH^3.$$

Le produit de cette réaction n'est donc pas plus, comme le pensent Balbiano et de Conno (*loc. cit.*, p. 479), l'oxyde d'anéthol, puisque Hœring a montré que cet oxyde s'isomérise en acétone $OCH^3-C^6H^4-CH^2-CO-CH^3$.

(2) L'oxydation par AgOH de l'aldéhyde *p*-méthoxyhydrocinnamique (semicarbazone fondant à 182°) a fourni à M. Daufresne l'acide *p*-méthoxyhydrocinnamique fusible à 101° et pas d'acide anisique.

sultats avantageux; malgré tout il est difficile d'éviter les surchauffes et les pertes de substance qui en sont la conséquence.

J'ai trouvé beaucoup plus simple et surtout plus rapide de provoquer la cyclisation des acides par un autre processus.

Quand on chauffe un acide pimélique ou adipique avec de l'anhydride acétique pendant quelques heures, on le transforme en anhydride; la transformation est surtout très aisée avec les acides substitués. Si l'on opère dans un petit ballon à fractionner, l'acide acétique distille au fur et à mesure de sa formation et le temps de la réaction est sensiblement abrégé. Après avoir chassé dans le vide l'excès d'anhydride acétique, l'anhydride de l'acide bibasique est décomposé par distillation lente à la pression ordinaire.

On aura par exemple :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CO^2H \\ | \\ CH^2 — CH^2.CO^2H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CO - O \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 — CH^2 - CO \end{array}$$

$$\rightarrow CO^2 + \begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CO \\ | \qquad | \\ CH^2 — CH^2 \end{array}$$

La température à laquelle il est nécessaire de chauffer est variable avec chaque acide et varie entre 215° et 240° (le thermomètre dans le liquide). Il est du reste facile de suivre la réaction au dégagement d'acide carbonique et de la régler sur cet indice.

L'opération terminée, il ne reste généralement dans le ballon qu'un résidu résineux insignifiant, et le rendement n'est pas éloigné de la théorie. Pour les acides adipique $(CH^2)^4(CO^2H)^2$ et pimélique $(CH^2)^5(CO^2H)^2$ le résultat n'est toutefois pas très satisfaisant (50 pour 100 de la théorie environ). Cela tient peut-être à ce que l'anhydride n'a pas une formule simple, et aussi à la facilité avec laquelle les cétones se condensent sur elles-mêmes.

Enfin l'acide subérique lui-même donne aussi de petites quantités de subérone (semicarbazone fusible à 163°). Le procédé n'est cependant pas, dans ce cas, recommandable.

J'ai obtenu, au cours de ce travail, les cétones suivantes; quelques-unes sont bien connues et je ne les ai préparées qu'à titre d'exemple; d'autres sont nouvelles et constituent des matières premières pour la synthèse de dérivés terpéniques.

Acide employé.	Cétone obtenue.
Adipique	Cyclopentanone. Eb. : 130°. Oxime fusible à 56°.
α-méthyladipique	α-méthylcyclopentanone. Éb. : 139°. Semicarbazone fusible à 185°.
β-méthyladipique	β-méthylcyclopentanone. Éb. : 143°. Semicarbazone fusible à 185°.
αα-diméthyladipique	αα-diméthylcyclopentanone. Éb. : 143°. Oxime fusible à 69°.
ααδ-triméthyladipique	ααδ-triméthylcyclopentanone. Éb. : 152°. Oxime fusible à 62°.
αδ-isopropylméthyladipique [1]	Isopropylméthylcyclopentanone αδ. Éb. : à 180°. Semicarbazone fusible à 204°.
β-méthyl-δ-allyladipique	β-méthyl-δ-allylcyclopentanone. Éb. : à 188°. Semicarbazone fusible à 156°.
Homocamphorique	Camphre.
Pimélique	Cyclohexanone. Éb. : à 155°. Oxime fusible à 88°.
ββ-diméthylpimélique	ββ-diméthylcyclohexanone. Éb. : à 173°. Semicarbazone fusible à 203°.
ββε-triméthylpimélique	ββε-triméthylcyclohexanone. Éb. : à 185°. Semicarbazone fusible à 170°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dimagnésien du dibromopentane-1-5.* Note de MM. V. **Grignard** et G. **Vignon**, présentée par M. A. Haller.

Jusqu'à présent, un seul composé organodimagnésien est bien connu, c'est l'acétylène dibromomagnésium de Jossitch, qui se prépare d'ailleurs par un procédé détourné. Les tentatives faites par l'un de nous et par plusieurs autres chimistes pour copuler avec le magnésium le bromure d'éthylène et le bromure de triméthylène n'ont pas eu d'autre résultat précis que la formation de bromure de magnésium, d'une part, et d'éthylène ou de propène, d'autre part. Il y avait lieu d'espérer cependant qu'en s'écartant l'un de l'autre, les deux atomes d'halogène recouvreraient leur indépendance réciproque et pourraient par suite réagir normalement sur le magnésium. Ce fait a déjà été établi dans le cas d'une longue chaîne, celle du dibromononane-1-9; MM. Blaise et Houillon [2] ont montré, en effet,

---

[1] Cette cétone avait déjà été préparée par la distillation lente de l'anhydride αα'-isopropylméthyladipique (C. Martine, *Thèses de Paris*, 1904).

[2] *Bull. Soc. chim.*, 1904, p. 960.

que le magnésium correspondant, traité par l'isocyanate de phényle, donnait le dianilide de l'acide undécanedioïque. Malheureusement les dihalogénures intermédiaires étaient, jusqu'à ces dernières années, à peu près inaccessibles, lorsqu'en 1904, M. J. v. Braun [1] découvrit un élégant procédé d'obtention du dichloro- et du dibromopentane, par action du pentachlorure ou du pentabromure de phosphore sur la benzoylpipéridine.

Le dibromopentane réagit facilement en présence d'éther anhydre sur la poudre de magnésium et donne un magnésien très peu soluble dans l'éther qui se sépare sous forme d'un liquide peu coloré et assez mobile.

Nous avons commencé l'étude de ses aptitudes réactionnelles par les essais suivants :

1° *Action de* CO^2. — Le gaz carbonique sec est absorbé à froid en provoquant un léger échauffement et, peu à peu, toute la couche liquide inférieure se prend en une masse cristalline. Après décomposition par la glace nous avons séparé par les procédés habituels une portion acide et une portion neutre.

Celle-ci distille à peu près entièrement à 50°-52° sous 12mm et à 152°-155° sous 760mm; c'est de la cyclohexanone qui constitue le produit principal de la réaction. La portion acide précipitée de son sel de soude s'est fractionnée en deux : il s'est séparé immédiatement une faible quantité de flocons cireux tandis que les eaux mères ont abandonné par évaporation de l'acide pimélique.

La masse cireuse, épuisée à l'eau bouillante, fournit un acide qui reprécipite presque immédiatement en flocons cotonneux brillants fusibles à 124°-125°, qui est probablement de l'acide décaméthylène dicarbonique. Nous nous trouvons donc en présence des réactions suivantes :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2MgBr\\CH^2-CH^2MgBr\end{matrix}\right. + CO^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}OMgBr\\OMgBr\end{matrix}\right.$$
$$\rightarrow C^6H^{10}O + MgBr^2 + MgO$$

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2MgBr\\CH^2-CH^2MgBr\end{matrix}\right. + 2CO^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2-CO^2MgBr\\CH^2-CH^2-CO^2MgBr\end{matrix}\right. .$$

Enfin la présence d'acide décaméthylène dicarbonique s'explique aisément par la réaction secondaire que nous rencontrons habituellement dans la préparation des monomagnésiens, c'est-à-dire la duplication de la molécule

$$\begin{matrix}Br\,CH^2(CH^2)^3CH^2Br\\Br\,CH^2(CH^2)^3CH^2Br\end{matrix} + 3\,MgBr^2 = \begin{matrix}CH^2-(CH^2)^3-CH^2MgBr\\|\\CH^2-(CH^2)^3-CH^2MgBr\end{matrix}$$

2° *Action de l'acétate d'éthyle.* — L'éther acétique pur et sec réagit modérément

---

(1) *D. ch. Ges.*, 1904, p. 2915, 3210.

en donnant des flocons qui se redissolvent dans la couche inférieure. Après traitement nous avons d'abord isolé une très faible portion (70°-110°) qui fixe le brome et qui contient peut-être du tétrahydrotoluène provenant de la déshydratation du produit principal. Celui-ci a distillé à 153°-155° sous la pression ordinaire; c'est le méthylcyclohexanol tertiaire : il fond à 12° comme celui de MM. Sabatier et Mailhe et l'on a achevé de le caractériser par son analyse et sa phényluréthane; fus. à 104-105°. Rendement : 45 pour 100.

La réaction a donc été la suivante :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2MgBr\\CH^2-CH^2MgBr\end{matrix}\right. + CH^3CO^2C^2H^5 = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}OMgBr\\CH^3\end{matrix}\right. + C^2H^5OMgBr.$$

3° *Action du diacétyle.* — Le diacétyle dilué dans l'éther anhydre réagit sans vivacité en donnant des flocons jaune verdâtre; peu à peu la couche liquide du magnésien disparaît et est remplacée par une masse visqueuse adhérente aux parois du ballon. Nous n'avons pu isoler de cette opération qu'une faible quantité d'un liquide jaunâtre, assez visqueux, d'odeur butyreuse désagréable, qui bout à 122°-126° sous 14mm et dont l'analyse correspond à la composition du diméthylcycloheptanediol (trouvé : C = 67,90, H = 11,47; calculé : C = 68,35, H = 11,39). Cette constitution se trouve confirmée par l'obtention d'un diacétate bouillant à 129°-131° sous 12mm.

La réaction a donc été ici :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2MgBr\\CH^2-CH^2MgBr\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CO-CH^3\\|\\CO-CH^3\end{matrix} = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2-C\left\langle\begin{matrix}CH^3\\OMgBr\end{matrix}\right.\\ |\\CH^2-CH^2-C\left\langle\begin{matrix}OMgBr\\CH^3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

En résumé, en dehors des réactions qui peuvent se produire isolément sur chacun de ses groupements organométalliques et que nous n'avons pas encore étudiées, le dibromopentanedimagnésium paraît se prêter très convenablement à l'obtention de chaînes cycliques : en C^6 par réaction sur le groupement fonctionnel acide; en C^7 par réaction sur des corps présentant deux groupements fonctionnels contigus, et peut-être en C^8, lorsque les deux groupements fonctionnels seront en $\alpha - \gamma$.

Nous nous proposons d'examiner ces différents points et nous nous permettons d'exprimer l'espoir qu'on voudra bien nous laisser pendant quelque temps l'étude de cet intéressant dimagnésien.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la méthode des densités-limites aux gaz liquéfiables*. Note de M. **Ph.-A. Guye**, présentée par M. G. Lemoine.

I. La vérification de la méthode des densités-limites, telle que je l'ai présentée dans ce Volume (p. 976) pour les gaz permanents à 0°, ne peut

se faire avec la même rigueur dans le cas des gaz liquéfiables à 0°; d'une part, les poids atomiques chimiques entrant dans la valeur de M ne sont pas tous très exactement établis (en particulier, pour Cl et surtout pour S); d'autre part, le terme A'_0, qui représente l'écart avec la loi de Mariotte, doit être connu avec une précision relativement élevée, comprise entre 1,5 pour 100 pour CO^2 et 0,3 pour 100 pour SO^2, si le facteur $(1 - A'_0)$ doit être lui-même exact à $\frac{1}{10000}$ près; avec les gaz permanents, et pour la même exactitude, il suffit de connaître A'_0 avec une précision comprise entre 18 pour 100 pour H^2 et 9 pour 100 pour NO, ce qui simplifie considérablement le problème.

La difficulté est encore accrue par le fait que l'on n'est pas d'accord sur l'évaluation du terme A'_0. Les expérimentateurs (aussi bien à Londres qu'à Genève) ont suivi la méthode adoptée pour les gaz permanents et extrapolé linéairement, jusqu'à la pression zéro, les compressibilités mesurées entre 1^{atm} et $0^{atm},5$ environ. M. Daniel Berthelot préconise de son côté une extrapolation parabolique et il a proposé successivement trois solutions : la première (1898) dépend du coefficient de compressibilité A'_2 et de la température critique; la seconde (1903), ou méthode indirecte, repose sur la détermination de la température et de la pression critique; la troisième enfin (1907), la plus élégante, ne s'appuie que sur le coefficient de compressibilité $A_{p'}^{p}$, entre des pressions p et p' ne dépassant pas 2^{atm}.

Les expériences exécutées dans mon laboratoire par MM. Jaquerod et Scheuer (*Comptes rendus*, t. CXL, p. 1384) démontrent bien que l'extrapolation linéaire n'est plus tout à fait légitime, dès que les gaz sont aussi compressibles que NH^3 et SO^2. Mais, contrairement à l'opinion de M. D. Berthelot (*Zeit. für Electroch.*, t. X, 1904, p. 622, et *Mém. Bur. intern. Poids et Mesures*, t. XIII, 1903, p. 36), les trois modes d'extrapolation parabolique ne conduisent malheureusement pas à des résultats identiques; les écarts dépassent souvent les limites de 0,3 à 1,5 pour 100 indiquées plus haut. Pour s'en convaincre il suffit de comparer les valeurs de A'_0 ci-après, calculées par les trois formules d'extrapolation parabolique, pour tous les gaz liquéfiables et non pas seulement pour les gaz CO^2, N^2O et HCl qui donnent lieu aux écarts minima et sont seuls cités par l'auteur (ce Volume, p. 78 et 95).

	CO^2.	N^2O.	HCl.	C^2H^2.	NH^3.	SO^2.	
$10^5 A'_0$ (formule 1898)...	674	761	790	840	»	2358	d'après les expériences de MM. Leduc et Sacerdote.
$10^5 A'_0$ (formule 1903)...	691	705	757	865	1118	1927	
$10^5 A'_0$ (formule 1907)...	674	759	787	»	1470	2361	

Si les formules de 1898 et 1907 marchent à peu près d'accord, celle de 1903 donne des résultats très différents, à tel point que les relations sur la correction des thermomètres à gaz, données dans le Mémoire de 1903, doivent perdre toute signification pratique dès que les gaz sont en dessous de leur point critique. Dans tous les cas, le désaccord entre les formules de 1898 et 1903 explique pourquoi les expérimentateurs qui se sont occupés du sujet avant 1907 ont adopté l'extrapolation linéaire.

II. Ces réserves faites, je résume dans le Tableau suivant les valeurs de la constante R calculées par la formule des densités limites, $R = M : L(1 - A'_0)$, au moyen des données les plus sûres aujourd'hui.

On y trouve : 1° les poids moléculaires M déduits des poids atomiques chimiques [C = 12,002, N = 14,010, Cl = 35,460 (pour Ag = 107,89), H = 1,008 et S = 32,023 à 32,078]; 2° les densités des gaz L d'après la revision insérée dans ce Volume (p. 977); 3° deux valeurs de A'_0 déduites (sauf pour N^2O et HCl) de compressibilités *mesurées réellement à* 0°, pour éviter une double extrapolation (¹); l'une de ces valeurs (I) est calculée par extrapolation linéaire, l'autre (II), par extrapolation parabolique, suivant la formule de 1907 (ce Volume, p. 271); 4° les deux séries correspondantes (I) et (II) des valeurs de R qui en dérivent; 5° les températures critiques absolues T_c; 6° des valeurs R calculées dont il sera parlé plus loin.

Gaz.	M.	L.	$10^5 A'_0$(I).	$10^5 A'_0$(II).	R(I).	R(II).	T_c.	R calc.
CO^2	44,002	1,9768	694	676	22,415	22,411	304	22,411
N^2O	44,020	1,9777	717	709	22,419	22,417	309 à 312	22,412
HCl	36,468	1,6398	813	787	22,422	22,416	325	22,414
NH^3	17,033	0,7708	1527	1504	22,441	22,435	405	22,436
SO^2	{ 64,023	2,9266	2386	2330	22,411	22,398	430	
	{ 64,078				22,430	22,417		

III. De ces données on conclut, en laissant provisoirement de côté les résultats relatifs au gaz SO^2 dont le poids moléculaire est incertain : 1° ni l'extrapolation linéaire, ni l'extrapolation parabolique ne conduisent à des valeurs constantes de R qui varie de $\frac{1}{930}$ entre les gaz CO^2 et NH^3, et croît avec la température critique T_c du gaz; 2° cette *variation est à peu près régulière et se représente à* $\pm \frac{2}{10000}$ (*excepté pour* N^2O) *par la formule*

$$R_{calc} = 22,410 + 15 \times 10^{-8}(T_c - 273)^2;$$

les nombres calculés par cette relation (9ᵉ colonne) se confondent à peu près avec les valeurs R(II) déduites de l'expérience, en utilisant les valeurs A'_0(II); 3° si l'on calculait les poids moléculaires des gaz CO^2, N^2O, HCl, NH^3 au moyen de la formule usuelle des densités-limites, en prenant

(¹) On a utilisé les observations de M. Chappuis, à 0°, pour CO^2; de MM. Jaquerod et Scheuer, à 0°, pour NH^3 et SO^2; de MM. Leduc et Sacerdote, à 16°-18° (réduites à 0° par M. D. Berthelot), pour HCl; de Lord Rayleigh, à 11°, pour N^2O; pour ce gaz, la réduction à 0° a été faite au moyen du rapport des compressibilités de CO^2 entre 11° et 0° déduit des expériences de M. Chappuis (Mém. de 1903); vu la presque identité des constantes critiques des deux gaz CO^2 et N^2O, ce mode de faire a paru préférable à l'extrapolation de 11° à 0° par la formule de 1903 de M. D. Berthelot.

pour R le nombre rationnel $22^l,410$ (ou même $22^l,412$) et pour A'_0 les nombres ci-dessus, toutes les valeurs de M, sauf une, seraient trop faibles par rapport aux nombres déduits des poids atomiques chimiques; c'est la confirmation de ce que j'ai énoncé en 1905; si ce point a généralement échappé à l'attention, c'est parce que l'on a appliqué la méthode des densités-limites en prenant l'oxygène comme gaz de comparaison, ce qui équivaut à adopter une valeur intermédiaire de $R(22^l,415)$ comportant des écarts minima tantôt positifs, tantôt négatifs; 4° si l'extrapolation parabolique qui donne A'_0 est justifiée, il n'y a pas de constante des gaz parfaits; si l'on admet au contraire la notion de cette constante, c'est l'extrapolation parabolique qui n'est pas fondée. Nous chercherons prochainement à décider entre ces deux alternatives que nous avons signalées récemment dans l'étude, sur le même sujet, des gaz permanents à 0°.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Phosphorescence cathodique des systèmes complexes. Action paralysante exercée par certains excitateurs de la série des terres rares, sur d'autres excitateurs de la même série.* Note de MM. G. Urbain et Clair Seal, présentée par M. A. Haller.

La phosphorescence cathodique n'est pas une propriété additive. Dans un diluant commun, la présence des corps excitateurs ne se manifeste pas proportionnellement à leur teneur dans les mélanges complexes. La loi de l'optimum se vérifie individuellement pour chacun d'eux. En outre, certains corps paralysent nettement certaines phosphorescences. Dans cet ordre d'idées, M. Lecoq de Boisbaudran a montré que des corps noirs ou fortement colorés masquent des phosphorescences qui, sans ces additions, seraient des plus vives.

Avant la connaissance des rayons cathodiques, la phosphorescence dans les tubes à vide était généralement attribuée à la lumière de grande réfrangibilité due à l'illumination des gaz résiduels. L'influence de l'addition de corps noirs ou fortement colorés s'expliquait par une absorption complète ou partielle des radiations excitatrices. En réalité, le phénomène étant dû aux rayons cathodiques (du moins dans les conditions où nous avons opéré), il est plus vraisemblable d'admettre que, dans une dissolution solide, les corps colorés absorbent les radiations de phosphorescence provoquées par l'afflux des charges négatives.

Mais, si l'influence des corps très absorbants est manifeste, elle n'est cependant pas la seule cause à laquelle on doive attribuer la faculté de paralyser les phosphorescences. Certains corps, en effet, généralement capables de produire des phosphores-

cences vives ont la propriété de masquer les phosphorescences d'un certain nombre d'autres corps.

Ce pouvoir paralysant s'est retrouvé dans toutes les combinaisons dans lesquelles nous avons engagé simultanément le corps masqueur et le corps masqué. Nous avons examiné des oxydes, des sulfates et des fluorures de tels systèmes. Mais nous n'avons pu attribuer un rôle prépondérant à l'absorption qu'exerce le corps paralysant sur la lumière de phosphorescence émise par les corps dont la présence se trouve masquée en totalité ou en partie.

Dans l'étude très complète qu'il a faite sur les phosphorescences du manganèse et du bismuth, M. de Boisbaudran (*Comptes rendus*, 1886, 2e sem., p. 1064; 1887, 1er sem., p. 1684; 1887, 2e sem., p. 45 et 206) signale cette lutte des corps phosphorescents où le plus fort triomphe en général.

Dans la présente Note, nous résumerons les lois du phénomène telles qu'elles résultent des recherches que nous avons entreprises avec les terres rares dans le but principal d'interpréter les faits que nous avons observés dans l'analyse spectrale de la phosphorescence cathodique des fluorines.

Cas des mélanges colorés. — Nous avons préparé des mélanges binaires d'oxyde de praséodyme ou de terbium (oxydes noirs) avec diverses autres terres rares (oxydes sensiblement blancs). Ces mélanges ont été ensuite dilués dans des proportions variables de chaux pure, de manière à former des systèmes phosphorescents ternaires colorés.

Suivant les proportions relatives des constituants de ces systèmes ternaires, nous avons observé des phosphorescences de colorations extrêmement variées, et l'analyse spectrale nous a montré que ces diverses colorations ainsi que leurs variations d'éclat résultent principalement de la superposition des effets dus aux causes suivantes :

1° La présence des oxydes colorés (terbine ou oxyde de praséodyme) diminue notablement la phosphorescence due aux autres corps. La terbine exerce une action paralysante beaucoup plus grande que l'oxyde de praséodyme.

2° La samarine et la dysprosine, dont les oxydes sont presque blancs, masquent la phosphorescence de l'oxyde noir de praséodyme, mais à un degré moindre que la terbine noire.

3° L'optimum de phosphorescence dû à chacun des corps excitateurs dans les systèmes ternaires [1] correspond sensiblement à la teneur en corps excitateur, nécessaire pour

---

[1] Dans les mélanges que nous avons étudiés, la proportion de terres rares n'a jamais dépassé 10 pour 100; la masse principale était donc de la chaux.

produire l'optimum dans les systèmes binaires ayant même diluant. Toutefois chaque optimum paraît être moins lumineux dans le système ternaire que dans chacun des systèmes binaires correspondants.

4° Les variations spectrales dues à la dilution dans les systèmes binaires se produisent également dans les systèmes ternaires.

Cas des mélanges non colorés. — Les oxydes de praséodyme et de terbium qui sont noirs sont nécessairement très absorbants, mais leurs sels se comportent pratiquement dans les mélanges phosphorescents ternaires comme des substances incolores (¹).

Les phénomènes dus à la dilution (4° du paragraphe précédent) et à l'indépendance réciproque des optima (3° du paragraphe précédent) se retrouvent dans ces mélanges; mais les sels de praséodyme ne masquent plus les phosphorescences du samarium, du terbium et du dysprosium dans les sels de chaux, sulfates et fluorures.

Par contre, les sels de samarium, de terbium et de dysprosium masquent énormément non seulement le praséodyme, mais encore les autres terres rares. Nous pouvons dès lors interpréter les phénomènes que nous avons observés dans la plupart des fluorines. Nous avons établi que leur phosphorescence est due en partie à la présence des terres rares. C'est dans la chlorophane que la présence de ces corps se manifeste avec le plus d'éclat. Or, bien que l'on n'ait jamais trouvé dans la nature une terre rare du type M^2O^3 à l'exclusion des autres et bien que le terbium et le dysprosium s'y trouvent toujours en très petite quantité par rapport aux autres terres phosphorescentes, nous n'avons pu guère observer dans la partie visible du spectre de la chlorophane que les bandes de phosphorescence de ces deux éléments très rares.

Cette interprétation a pu être vérifiée par une expérience directe qui nous a permis de réaliser la synthèse totale de la chlorophane. Le mélange brut des terres rares extraites de la gadolinite renferme des proportions très faibles de terbium et de dysprosium; le praséodyme et surtout le néodyme et l'erbine, qui à l'état pur donnent de belles phosphorescences, s'y trouvent en beaucoup plus grandes quantités. Malgré cela, ces phosphorescences sont complètement masquées par celles du terbium et du dysprosium, si l'on ajoute deux ou trois centièmes de ce mélange de terres rares à

(¹) Les oxydes noirs de praséodyme et de terbium sont des peroxydes se rapprochant du type MO^2, tandis que les sels de praséodyme et de terbium sont du type MA^3. Dans ces formules M représente l'élément rare et A un radical acide monovalent.

de la chaux pure et non phosphorescente, et qu'après avoir transformé le tout en fluorures fondus à haute température, on en fasse l'examen dans le tube à vide. La phosphorescence que l'on observe dans ces conditions est rigoureusement identique à celle de la chlorophane.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les propriétés colloïdales de l'amidon.* Note de M. E. **Fouard**, présentée par M. E. Roux.

L'étude des transformations physico-chimiques de l'amidon soluble [1] m'a conduit à rechercher le mécanisme de l'action des acides et des bases sur ce colloïde organique.

I. J'ai suivi comparativement les vitesses de coagulation d'une solution d'amidon à 5 pour 100 contenant des doses équimoléculaires des acides suivants, de l'ordre d'une valence-milligramme [2] pour 100^{cm^3} de solution.

Les acides doués d'une activité chimique notable possèdent cette propriété coagulante sans distinction spécifique : ainsi les oxydants, acides nitrique, chlorique, et les réducteurs, acides sulfureux, phosphoreux, agissent au même titre que les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, orthophosphorique, métaphosphorique, arsénique, hydrofluosilicique, etc.

Les acides faibles, carbonique, borique, les acides organiques, d'autres à molécules complexes, tels que les acides silico-tungstique, phospho-tungstique, si actifs sur les albuminoïdes, même en solution parfaite, semblent ici complètement inertes, en toutes proportions.

Les acides accélérateurs présentent chacun une limite de concentrations croissantes au delà de laquelle la coagulation ne se produit plus; cette dose est d'autant plus faible que l'acide est plus fortement ionisé.

Enfin, j'ai suivi comparativement les vitesses de coagulation avec les doses des acides suivants, exprimées ci-dessous en valences-milligrammes par litre : celles-ci, déterminées en mesurant les conductibilités de solutions aqueuses de ces acides, contiennent toutes le même poids d'ions hydrogène, 4^{mg}, dose active pour tous ces acides.

HCl	$\overset{v}{4,05}$	ClO^3H	$\overset{v}{4,25}$	$CCl.H^2CO^2H$	$\overset{v}{8,25}$
HBr	4,10	CCl^3CO^2H	4,30	PO^4H^3	24,5
NO^3H	4,15	SO^4H^2	4,70	AsO^4H^3	32,7

(1) *Comptes rendus*, 4 mars 1907.

(2) La valence-milligramme est le quotient en milligrammes du poids moléculaire par la valence.

Ces solutions, à concentrations croissantes de 4 à 33 unités, coagulent avec la même vitesse, vérifiant la loi de Hardy et Perrin : *à concentration égale en ions hydrogène, les acides ont même pouvoir coagulant.*

Mais il apparaît ici une restriction importante, relative aux acides inertes et aux doses inactives.

Un excès d'ions ou de molécules neutres exerce une action antagoniste de la coagulation.

II. J'ai comparé identiquement les pouvoirs stabilisants des bases solubles. J'ai ainsi observé les vitesses de coagulation, sous l'influence de la chaux, la baryte, la potasse, l'ammoniaque, à alcalinité égale.

L'activité retardatrice de la potasse est extrêmement énergique; puis la chaux, ensuite la baryte présentent, par ordre décroissant, cette action dissolvante; enfin, celle de l'ammoniaque est extrêmement faible, par rapport à un essai témoin en milieu neutre.

La mesure des conductibilités électriques, pour une alcalinité commune de 24 valences-milligrammes par litre, m'a donné les poids suivants d'ions hydroxyle en milligrammes : 1° potasse, 407; 2° baryte, 384; 3° chaux, 324; 4° ammoniaque, 14,5.

Si l'action des alcalis décroît avec la concentration en ions, la baryte, moins retardatrice que la chaux, présente cependant une ionisation plus grande; cette anomalie m'a montré une propriété singulière de la baryte : quand on l'ajoute par doses croissantes, à la solution d'amidon, on constate la formation instantanée d'un coagulum massif, se dissolvant, au début, dans l'excès de solution, puis demeurant stable à une concentration plus grande; un excès d'eau, d'ailleurs, le redissout, aussi bien que la chaleur. Ni les sels de baryum, d'une part, ni la chaux, ni la strontiane ne présentent à aucun degré ce phénomène caractéristique, non du baryum, mais de la baryte.

En faisant cette restriction, relative à la baryte, j'ai vérifié que *toutes les solutions alcalines, à concentration égale en ions hydroxyle, présentent le même pouvoir stabilisant.*

III. J'ai déterminé les temps suivants de coagulation à 0°, notés en heures, d'une solution d'amidon à 5 pour 100, correspondant aux doses décroissantes d'acide sulfurique, puis à celles croissantes de potasse, indiquées ci-dessous en milligrammes par litre :

Acide..	23650mg	14200mg	4750mg	750mg	90mg	Témoin neutre	*Potasse..*	56mg	112mg
	11h	20h	35h	46h	66h	120h		180h	500h

Pour les alcalinités supérieures, jusqu'à la dose de $\frac{15}{100}$ de valence-gramme, les temps croissent de plus en plus. A cette dose maxima, au bout de 20 jours, un trouble léger, bleuâtre, indique encore nettement un début de coagulation. A dose supérieure, la solution, dans les conditions données, reste stable.

De la variation continue du temps de coagulation dans ces différents milieux, on

peut conclure qu'une seule et même transformation s'y accomplit, avec une vitesse fonction continue de la concentration en ions actifs.

Un tel fait fournit une réponse au problème, posé pour la première fois, de la coagulation spontanée, réversible, d'un colloïde en solution aqueuse. On sait que l'eau contient elle-même des ions H^+ et OH^- à la concentration de 1 dix-millionième de valence-gramme par litre : il faut donc attribuer à ces ions le rôle de transformateurs de l'amidon soluble. Comme la réaction reste neutre, il faut admettre qu'à tout ion H^+ mobilisé correspond le déplacement d'un ion OH^- du milieu intermicellaire : il y aurait ainsi, entre l'amidon soluble et l'amidon coagulé, une autre différence que celle d'un changement physique, celle d'une hydrolysation ou de la cession inverse des ions H^+ et OH^-. Suivant cette déduction, l'eau serait le facteur essentiel d'une solubilisation favorisée par la chaleur : alors, l'amidon insoluble, purifié de ses sels et débarrassé de toute trace d'acide libre, devrait se transformer lentement, par un séjour prolongé sous une couche d'eau, vers 60°. C'est ce que l'expérience vérifie complètement : j'ai bien obtenu ainsi un amidon soluble, dont les réversions sont d'ailleurs d'une extrême sensibilité.

Les nombres de l'expérience précédente conduisent à une autre constatation : la coagulation, résultant de l'action des ions H^+, est encore amorcée dans un milieu alcalin, où la concentration en ions OH^- est de $\frac{15}{100}$ de valence-gramme par litre. Mais, d'après la loi d'action des masses, le produit des concentrations en ions H^+ et OH^- d'une solution aqueuse quelconque est égal à la constante de Kohlrausch $\frac{1}{10^{14}}$: si l'on applique ici cette donnée précise à la détermination de la dose d'ions H^+, en divisant le nombre de Kohlrausch par $\frac{15}{100}$, on trouve qu'une fraction de gramme d'ions hydrogène égale à $\frac{1}{15\,000\,000\,000\,000}$ suffit à rompre l'équilibre d'un litre de ce *sérum* d'amidon soluble; une telle disproportion laisse fort loin derrière elle celles déjà considérables constatées dans les actions de diastases et de toxines.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action comparée des extraits d'orge et de malt sur les dextrines les plus résistantes.* Note de M. J. **Wolff**, présentée par M. Roux.

Dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 645) nous avons étudié comparativement, M. Fernbach et moi, l'action de l'extrait

d'orge et de l'extrait de malt sur deux empois identiques, liquéfiés à 150°, et nous avons montré qu'à la température de 45° la quantité de maltose obtenue avec la macération d'orge ne peut dépasser certaines limites, tandis que la macération de malt produit une transformation presque intégrale en maltose.

Il m'a paru intéressant de compléter cette étude en faisant agir les deux extraits, non plus sur des empois, mais sur les dextrines autrefois dénommées *stables*, telles qu'elles se trouvent dans les produits de la saccharification à la fin de la phase rapide du phénomène, c'est-à-dire au moment où il n'y a plus d'amidon colorable par l'iode. En intervenant à ce moment avec des extraits d'orge et de malt frais, on exclut toute cause d'inégalité qui pourrait exister entre les diastases de ces extraits lorsque l'un d'eux a agi pendant un temps prolongé (¹).

Les nouvelles expériences que j'ai entreprises ont été faites de la manière suivante : Plusieurs ballons renfermant chacun 50^{cm^3} d'empois de fécule à 1 pour 100, sont soumis pendant 10 minutes, à la température de 45°, à l'action de 5^{cm^3} d'une macération de malt à 10 pour 100. On les place au bout de ce temps dans un bain d'eau bouillante pour détruire la diastase; puis on les ramène à 45°. Dans l'un d'eux, on dose le maltose et les autres sont partagés en deux lots, *a* et *b*; dans les ballons de la série *a* on introduit 5^{cm^3} d'une macération d'orge à 10 pour 100; dans ceux de la série *b*, 5^{cm^3} de la macération de malt à 10 pour 100. On ajoute de plus dans chaque ballon la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser les $\frac{3}{4}$ de l'alcalinité totale, ainsi que quelques centimètres cubes de toluène. Dans le bain à 45°, on place à côté de ces ballons des témoins qui renferment des mélanges à volumes égaux d'extrait de malt bouilli et d'extrait d'orge d'une part, d'extrait de malt bouilli et d'extrait de malt d'autre part.

Voici un Tableau qui permet de se rendre compte de la manière dont les dextrines se comportent vis-à-vis des deux extraits. Les chiffres indiquent les quantités de maltose trouvées au bout de temps croissants. Ceux de la série I ont été obtenus en dosant le maltose volumétriquement à l'aide de la liqueur de Fehling, par la méthode usuelle; ceux de la série II ont été obtenus par la méthode de Mohr, modifiés par M. Bertrand (*Bul. Soc. chim.*, t. XXXV, 1906, p. 1285).

	I.		II.	
	a.	*b.*	*a.*	*b.*
Temps.	Extr. d'orge.	Extr. de malt.	Extr. d'orge.	Extr. de malt.
0^h	78,5	78,5	74,1	74,1
5	79,3	90	»	»

(¹) Il résulte, en effet, des expériences de la Note mentionnée plus haut, qu'il a fallu prolonger l'action de l'extrait d'orge pendant 48 heures pour arriver à la production de 76,28 pour 100 de maltose.

	I.		II.	
	a.	b.	a.	b.
Temps.	Extr. d'orge.	Extr. de malt.	Extr. d'orge.	Extr. de malt.
20h	79,7	93,3	75,1	87,5
48	82,2	94,6	76,8	88,6
76	82,1	100	77,1	94,7
120	82,2	103,5	76,8	97,3

On voit que l'extrait d'orge n'agit que faiblement au début, et qu'au bout de 48 heures il cesse complètement d'agir sur les dextrines résiduelles, tandis que l'extrait de malt les transforme peu à peu en maltose. Quel que soit le mode de dosage du maltose que l'on adopte, les quantités fournies par les deux extraits présentent toujours entre elles une différence constante de 20 à 21 pour 100.

On pourrait être tenté de rapporter cette différence considérable dans l'action des deux extraits à des différences de propriétés spécifiques des deux diastases; et c'est même là l'interprétation que nous en avons donnée, M. Fernbach et moi, dans notre précédente Note (*loc. cit.*). Mais cette interprétation, comme nous l'avons vu depuis, et comme nous nous proposons de le démontrer prochainement, n'est exacte que pour les conditions de température que nous avions adoptées jusqu'ici.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en oxygène de l'oxyhémoglobine de cheval.* Note de MM. **Piettre** et **Vila**, présentée par M. E. Roux.

Depuis les travaux de Strassburger et de Hoppe-Seyler de nombreux savants ont étudié la matière colorante du sang et son affinité pour les gaz, en particulier pour l'oxygène. Dans ces importantes recherches les matériaux d'étude étaient empruntés à des espèces variées (cheval, bœuf, chien, cobaye) et les méthodes analytiques très différentes [absorption de l'oxygène sous pression mesurée, substitution de l'oxygène par l'oxyde de carbone ou le bioxyde d'azote, action chimique réductrice de l'hydrosulfite de soude (Schutzenberger et Risler), oxydante du ferricyanure de potassium (Haldane), sans oublier ce que pouvaient donner les mesures spectrophotométriques de Hüfner et de ses élèves].

En rapprochant ces résultats on constate de grands écarts numériques qui s'expliquent d'autant plus aisément que les mesures se rapportent, sui-

vant les auteurs, à des pigments cristallisés plus ou moins purs, à des solutions de globules laqués, ou encore au sang total, toutes substances rarement définies.

I. Nous allons montrer, dans le cas de l'oxyhémoglobine cristallisée de cheval, que s'il existe des variations assez sensibles dans la teneur en oxygène, ces variations ne sont pas quelconques, mais en relation avec l'état sous lequel le pigment est utilisé dans nos expériences.

L'extraction des gaz est faite à la pompe à mercure, comme nous l'avons indiqué dans une Note antérieure. Les solutions d'oxyhémoglobine sont préparées de deux manières différentes :

A. Solutions dans l'eau distillée privée de gaz des cristaux essorés et conservés à la glacière.

B. Solutions, dans l'eau privée de gaz, de ces mêmes cristaux débarrassés d'air à la pompe à mercure d'Alvergniat. Saturées d'oxygène à 0° ces solutions sont soumises au vide dans notre appareil, après détermination exacte de la température permettant les corrections de solubilité de ce gaz d'après les chiffres de Winckler.

Les volumes gazeux, ramenés à 0° et à 760^{mm}, donnent :

Solution A.

Expériences.	Volume de la solution.	Résidu sec pour 100.	Oxygène recueilli.	Oxygène combiné par gr.-sec.
	cm^3		cm^3	cm^3
XXVII........	90	5,20	3,80	0,80
XXX.........	100	2,70	2,30	0,85
LIV..........	148	5,00	6,20	0,80

déterminations très concordantes effectuées cependant sur autant de préparations distinctes.

Solution B.

Expériences.	Volume de la solution.	Résidu sec pour 100.	Oxygène recueilli.	Oxygène combiné par gr.-sec.
	cm^3		cm^3	cm^3
LV...........	141	4,45	10,90	1,70
LXVI.........	108	9,40	13,50	1,35
LXVII........	125	5,25	9,25	1,40
LXXI.........	134	3,80	7,75	1,55

Ces chiffres, au point de vue du volume d'oxygène combiné par gramme d'oxyhémoglobine, sont bien plus élevés qne ceux du Tableau A; ils représentent très nettement des maxima.

II. Nous nous sommes efforcés d'atteindre ces teneurs maxima avec les cristaux eux-mêmes, soit en saturant d'oxygène les solutions à cristalliser maintenues à 0°, soit en effectuant ces cristallisations sous la pression de 1^{atm} de ce gaz.

Les cristaux ainsi obtenus, dissous dans l'eau distillée privée de gaz, ont donné des résultats très comparables à ceux du Tableau A.

Expérience.	Volume de la solution.	Résidu sec pour 100.	Oxygène recueilli.	Oxygène combiné par gr.-sec.
	cm³		cm³	cm³
LXII.......	147	5,75	8,30	0,95
LXIII......	150	9,30	13,65	0,90
LXIV......	150	4,25	6,75	1,05

D'autre part, les teneurs très inférieures en oxygène indiquées par certains auteurs, en particulier par Bohr pour individualiser des oxyhémoglobines α, β, sont dues à des artifices de préparation. Nous avons déjà remarqué ([1]) que dans cette voie on peut obtenir des chiffres extrêmement faibles (influence de la dessiccation), en partant des mêmes substances qui nous ont donné la teneur maxima.

Il devient donc difficile de recourir à des distinctions basées sur la capacité d'oxygène pour caractériser des variétés d'oxyhémoglobine; un même poids de matière, cristallisée en présence de ce gaz, pouvant retenir des quantités très différentes suivant l'état de la matière et les conditions extérieures.

De nos déterminations il résulte que :

1° Les cristaux d'oxyhémoglobine tels qu'on les obtient après une bonne séparation de leur eau mère contiennent $0^{cm^3},80$ à $0^{cm^3},95$ d'oxygène par gramme de matière supposée sèche;

2° Cette même substance en solution dans l'eau pure peut abandonner après saturation d'oxygène à basse température un volume bien supérieur ($1^{cm^3},4$ à $1^{cm^3},7$) qui représente la capacité d'oxygène maximum pour cette espèce.

III. Au cours de ces recherches il nous a été possible d'examiner au spectroscope les solutions d'oxyhémoglobine réduite par l'action du vide et de la chaleur (45°-50°) après épuisement complet des gaz. Ce spectre comprend les bandes $\lambda = 634$ et les autres bandes habituelles du spectre de l'oxyhémoglobine.

Le phénomène de Stokes (réunion des bandes α et β) dû aux réducteurs chimiques ne se produit pas ici, quoique la perte en oxygène ait été poussée aussi loin que possible dans des conditions comparables à celles qui peuvent se produire dans l'organisme.

([1]) Piettre et Vila, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 504.

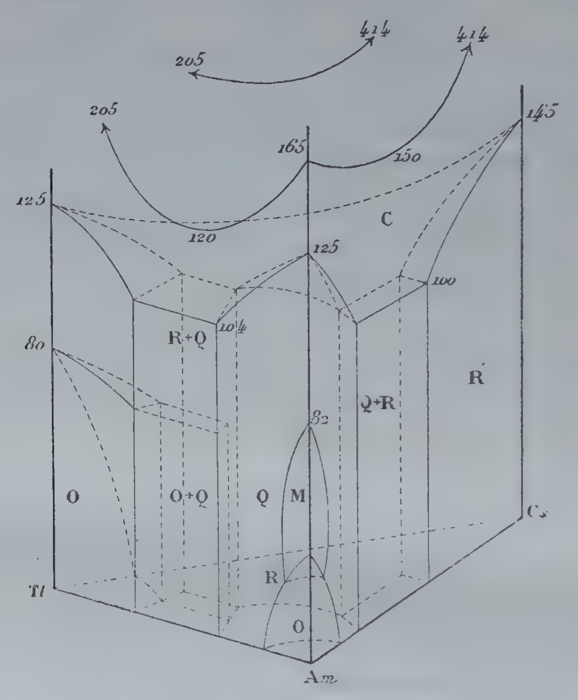
MINÉRALOGIE. — *Sur les transformations polymorphiques des mélanges isomorphes de trois corps.* Note de M. **Fred Wallerant**, présentée par M. A. Lacroix.

Le problème que soulèvent les transformations polymorphiques des mélanges isomorphes de trois corps n'a été qu'ébauché au point de vue théorique, et jusqu'ici aucune étude expérimentale n'a été faite sur ce sujet. Dans cette Note je me propose d'exposer les résultats obtenus dans mes recherches sur les cristaux mixtes d'azotate d'ammonium, d'azotate de thallium et d'azotate de cæsium. Pour coordonner les résultats, j'ai employé la méthode graphique suivante : dans un triangle équilatéral, la somme des distances d'un point aux trois côtés est constante; on peut donc choisir le point de façon que les trois distances soient respectivement proportionnelles aux quantités des trois sels dans les cristaux mixtes. Si, par le point ainsi obtenu, l'on mène une perpendiculaire sur le plan du triangle, proportionnelle à la température de transformation, l'extrémité de cette perpendiculaire, quand la composition du cristal mixte variera, décrira un segment de surface compris entre les trois faces du prisme triangulaire, ayant pour base le triangle équilatéral. Ce segment séparera les domaines de stabilité des deux modifications.

Si l'on fond les trois azotates, mélangés en proportions variables, la cristallisation par refroidissement se produira suivant une surface à convexité tournée vers le bas, et dont on n'a tracé dans la figure que les courbes d'intersection avec les faces latérales du prisme. Tous les magmas se solidifient sous forme de cristaux cubiques, stables dans le domaine C; mais ces cristaux subissent des transformations différentes suivant les proportions des trois corps. En général, par refroidissement, ils deviennent rhomboédriques, quasi-cubiques (domaine R). Ceux-ci, quand le sel de thallium domine, deviennent orthorhombiques à la température de 80°, ou à une température un peu inférieure (domaine O). Si la quantité d'azotate d'ammonium l'emporte, les cristaux cubiques prennent la structure quadratique (domaine Q), et ceux-ci, pour une proportion suffisante du sel ammoniacal, se transforment successivement en cristaux monocliniques (domaine M) et orthorhombiques (domaine O).

Les domaines de stabilité de ces différentes modifications sont séparés par des lacunes, pour lesquelles les cristaux cubiques se décomposent en

un conglomérat de deux sortes de cristaux mixtes. Comme le montre la figure, les domaines Q et R sont séparés par une lacune (Q + R) correspondant à un conglomérat de cristaux, les uns quadratiques, les autres rhomboédriques. Entre les domaines O, Q et R se trouvent deux lacunes, emboîtées l'une dans l'autre, correspondant l'une à un conglomérat de



cristaux rhomboédriques et quadratiques (R + Q), la seconde à un conglomérat de cristaux orthorhombiques et quadratiques (O + Q).

La figure donne une idée de la forme et de la position respective des fragments de surfaces limitant ces domaines et ces lacunes. Je dois dire en terminant que ces premiers résultats expérimentaux paraissent bien confirmer les vues théoriques exposées par les auteurs sur la question.

BOTANIQUE. — *Le faisceau inverse de* Zilla macroptera *Coss.* Note de M. C. Gerber, présentée par M. Alfred Giard.

Nous avons montré, il y a quelques années, dans la région périphérique de la cloison des Crucifères, à la face interne d'un faisceau à bois et liber normalement orientés, l'existence constante d'un second faisceau dont le

bois regarde l'extérieur et le liber le centre de l'ovaire. Ce faisceau étant renversé par rapport au précédent, nous lui avons donné le nom de *faisceau inverse*.

Le *faisceau inverse* obéit aux règles suivantes :

1° Il prend naissance aux dépens du système libéroligneux placentaire qui lui est superposé;

2° Il innerve les ovules.

Chez un petit nombre de Crucifères, le *faisceau inverse* fait cependant exception à ces deux lois.

Dans ces plantes, en effet :

1° Il prend naissance aux dépens du système libéroligneux valvaire qui, comme on le sait, alterne avec le système placentaire;

2° Il n'innerve pas les ovules; ceux-ci recevant leur bois et leur liber du système libéroligneux placentaire normal qui est superposé au *faisceau inverse*. C'est ce que montre l'étude des coupes transversales pratiquées à diverses hauteurs dans l'ovaire de l'une de ces Crucifères : *Zilla macroptera* Coss., dont le fruit ne présente que deux graines pendantes du sommet des loges.

A. *Coupes pratiquées à la base de l'ovaire.* — Le départ des faisceaux destinés aux étamines diagonales divise le cylindre central en quatre arcs libéroligneux : deux petits, destinés à la périphérie de la cloison et situés aux deux extrémités du diamètre antéropostérieur; deux grands, destinés aux valves et situés aux deux extrémités du diamètre droite-gauche.

Ces derniers se divisent rapidement en trois ou cinq faisceaux valvaires et chacun de ceux-ci ne tardent pas à détacher quelques éléments libériens et ligneux, lesquels constituent de petits faisceaux venant se placer, après avoir tourné de 180°, à la face interne des précédents.

Tandis que les faisceaux valvaires émigrent à la périphérie, les petits faisceaux renversés qu'ils ont engendrés se groupent en quatre îlots diagonaux; puis, pendant que les deux loges apparaissent entre les faisceaux valvaires et le centre, ces îlots se rapprochent deux à deux aux extrémités du diamètre antéropostérieur.

Finalement chaque groupe médian fusionne ses divers faisceaux en un seul *faisceau inverse*.

Durant cette phrase de concentration, chacun des deux petits arcs placentaires que nous avons vu alterner avec les deux grands arcs primitifs valvaires se divise, tardivement, en trois ou cinq faisceaux normaux dont le plus gros, médian, est superposé au *faisceau inverse* de la partie correspondante de la cloison.

Parfois les deux arcs valvaires primitifs sont bien moins développés; ils se divisent en un petit nombre de faisceaux, et deux seulement d'entre eux, pour chaque arc primitif, engendrent un faisceau renversé; il en résulte que chaque arc diagonal renversé ne comprend qu'un faisceau au lieu des trois ou quatre du type précédent; mais leur

évolution est identique et, dans ce cas comme dans le premier, le *faisceau inverse* définitif provient uniquement des arcs valvaires.

B. *Coupes pratiquées dans la partie supérieure de l'ovaire.* — Les faisceaux latéraux du système placentaire normal s'épuisent en ramifications qu'ils envoient dans les régions latérales des valves et dans les ailes de la silique. Aussi, ce système libéroligneux est-il réduit, dans la partie supérieure de l'ovaire, à un gros faisceau médian flanqué, à droite comme à gauche, d'un petit faisceau.

Ces deux petits faisceaux envoient chacun une ramification libéroligneuse, non plus vers les valves ou les ailes, mais vers l'intérieur. L'une d'elles s'arrête avant d'arriver au niveau du faisceau inverse; l'autre, plus grosse, atteint la région de la cloison comprise entre la loge du même côté et le faisceau inverse qui se rapproche de l'autre loge pour laisser plus d'espace au nouveau faisceau.

Ce dernier fait hernie dans la loge et cette hernie s'accentuant devient le funicule d'un ovule qui reçoit le faisceau tout entier et n'emprunte aucun élément conducteur au *faisceau inverse*. Aussi, les coupes pratiquées dans une région plus élevée montrent-elles ce *faisceau inverse* reprenant sa position médiane à la face interne du gros faisceau placentaire normal.

Cette étude de Zilla macroptera *Coss., rapprochée de nos recherches précédentes sur les ovaires des autres Crucifères, montre que le* faisceau inverse, *très important par sa constance, n'a pas, comme certains étaient portés à le croire, une valeur purement fonctionnelle (fournir des éléments conducteurs aux ovules).*

Elle montre aussi que le faisceau inverse *n'est pas sous la dépendance absolue du système libéroligneux placentaire normal.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Recherche de l'invertine ou sucrase et du saccharose dans les divers organes de la Vigne et dans quelques fruits.* Note (¹) de **M. V. Martinand**, présentée par **M. E. Roux**.

J'ai signalé la présence de l'invertine dans les raisins, le moût, le vin (²), en faisant remarquer qu'elle s'y trouve en quantité considérable, suffisante parfois pour intervertir un poids de sucre équivalant à celui du raisin examiné.

Il était intéressant de reconnaître si la sucrase était présente dans tous les organes de la Vigne et d'y joindre la recherche du saccharose pendant la période de maturité du raisin. Les essais que je vais énumérer ont été

(¹) Présentée dans la séance du 10 juin 1907.

(²) *Comptes rendus*, 12 novembre 1900.

faits sur une seule variété de raisin, le Petit Bouschet, du 23 juillet au 31 août 1901.

	Sucrase.	Saccharose.
Raisins cueillis le 23 juillet, matin.	Unité de sucrase dans $0^{cm^3},6$ de moût (c'est-à-dire que $0^{cm^3},6$ de moût, dans les conditions indiquées, intervertissent $0^g,20$ de sucre)	Néant
Raisins cueillis le 27 juillet, soir..	Unité de sucrase dans $0^{cm^3},45$ de moût	Néant
Raisins cueillis le 16 août soir, possédant de nombreux grains colorés.	Unité de sucrase dans $0^{cm^3},45$ de moût	Néant
Raisins cueillis le 27 août, soir....	Unité de sucrase dans $0^{cm^3},4$ de moût	Néant
Raisins cueillis le 29 août........	Unité de sucrase dans $0^{cm^3},4$ de moût	Néant
Raisins cueillis le 30 août........	Unité de sucrase dans $0^{cm^3},4$ de moût	Néant

La sucrase se retrouve donc d'une façon constante et presque équivalente dans le moût pendant toute la maturité du raisin, tandis que je ne retrouve pas de saccharose dans le moût qui s'écoule par une très légère pression du raisin.

Par une pression énergique semblable à celle qu'exercent les pressoirs de vendange, je trouve, dans le moût des raisins cueillis le 29 et le 30 août, $1^g,2$ et $1^g,5$ pour 1000 de moût.

Les mêmes recherches faites sur la pulpe du raisin après avoir exprimé le moût donnent les résultats suivants :

Pulpe de raisins recueillis le 29 juillet, au soir.	Saccharose dans 100^g de pulpe, $0^g,22$
» le 3 août, 5^h soir....	Saccharose, 0,90 pour 100
» le 16 août, 5^h soir..	Saccharose, néant
» le 17 août, au soir..	Saccharose, néant
» le 20 août.........	Saccharose, 0,02 pour 100

Si maintenant je passe à la recherche de l'invertine et du saccharose dans les feuilles, je trouve :

	Sucrase.	Saccharose.
Feuilles recueillies le 23 juillet.	100^g de feuilles intervertissent $8^g,90$ de sucre.	Dans 100^g de feuilles $0^g,8$
Feuilles recueillies le 24 août....	100^g de feuilles intervertissent $13^g,6$ de sucre.	Dans 100^g de feuilles $1^g,00$

Les feuilles recueillies au haut du cep donnent des résultats semblables :

	Sucrase.	Saccharose.
Feuilles recueillies le 7 août, au bas du cep.................	100g de feuilles intervertissent 17g,7 de sucre.	Dans 100g de feuilles 1g,30
Feuilles recueillies le 7 août, au haut du cep.................	100g de feuilles intervertissent 7g,72 de sucre.	Dans 100g de feuilles 1g,20
Feuilles recueillies le 12 août, au haut du cep.................	100g de feuilles intervertissent 10g,70 de sucre.	Dans 100g de feuilles 0g,29
Feuilles recueillies le 12 août, au bas du cep.................	100g de feuilles intervertissent 7g,58 de sucre.	Dans 100g de feuilles 0g,60

La recherche de l'invertine et du saccharose dans la partie ligneuse de la grappe donne :

	Sucrase.	Saccharose.
Grappe cueillie le 27 juillet, dépouillée de ses raisins........	Sucre interverti pour 100g de grappes, 3g,10.	Néant.

Enfin, la recherche de l'invertine et du saccharose dans les racines de la vigne donne :

	Sucrase.	Saccharose.
Portion de racine prélevée le 28 août.....................	Sucre interverti par 100g de racines, 8g,50.	Dans 100g de racines 0g,36

En résumé, la sucrase se retrouve dans toutes les parties de la vigne. Le saccharose se rencontre dans les feuilles, dans la pulpe du raisin, et en très petite quantité dans les racines : je ne l'ai pas constaté dans le jus s'écoulant librement du raisin, ni dans les parties ligneuses de la grappe.

Des essais similaires m'ont fait constater la présence de l'invertine dans les cerises, les groseilles, les grenades; il y en a très peu dans les poires, et point dans les pommes [1], oranges, citrons. Ces derniers fruits contiennent du saccharose, principalement le plus acide de tous, le citron.

Des faits qui précèdent on peut donc conclure que l'hydrolyse du saccharose est faite dans les organes de la vigne par l'intermédiaire de la sucrase

---

[1] G. Varcollier, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 987.

naturelle du raisin, ou uvosucrase, et qu'il en existe toujours un excès considérable qui, répandu dans le moût obtenu par le pressurage de ces fruits acides, est capable d'intervertir tout le saccharose que l'on peut y ajouter, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'action hydrolysante des acides qu'ils contiennent ou l'action de la sucrase sécrétée par les levures, si ces jus de fruit sont mis à fermenter.

ZOOLOGIE. — *Autotomie protectrice et autotomie évasive.* Note de M. **Henri Piéron**, présentée par M. Alfred Giard.

La conception classique de l'autotomie, depuis les remarquables travaux de Frédéricq, en fait un réflexe provoqué par des excitations violentes. Il s'agit chez le Crabe, où le phénomène est particulièrement net, d'une rupture spontanée des membres, à la soudure (qui dans les conditions normales est très résistante) de l'ischiopodite et du basipodite, rupture provoquée par une excitation quelconque, suffisamment violente, de la partie périphérique du nerf de la patte (par écrasement, coupure, brisure, brûlure, injection caustique, excitation électrique, etc.).

Une telle autotomie se présente effectivement chez tous les Crabes qui ont été examinés à ce point de vue, et elle persiste après l'isolement de la masse ganglionnaire ventrale d'où rayonnent les nerfs des dix membres; s'il existe quelques différences entre les modalités de l'autotomie, après la section des commissures qui joignent à cette masse nerveuse les ganglions supérieurs, cela prouve seulement l'existence probable d'une influence inhibitrice ou excitatrice des ganglions cérébroïdes sur la réaction autotomique, mais le caractère réflexe de cette réaction semble incontestable.

On ne peut d'ailleurs considérer comme proprement évasive une telle autotomie : l'animal abandonne en effet une patte brisée, et n'autotomise pas un membre simplement attaché; la rupture peut même porter successivement sur les dix membres, ce qui suffit pour rendre impossible toute velléité d'évasion.

Mais il semble qu'à côté de cette autotomie *protectrice* (¹) il puisse

(¹) Les avantages de la rupture de la patte pour l'animal sont la suppression de la douleur, l'arrêt de la perte sanguine par un gonflement musculaire qui bouche l'orifice du moignon, et une régénération plus facile.

y avoir, dans le groupe des autotomies défensives de M. Giard, une autotomie proprement évasive chez les Crabes.

C'est du moins ce qui résulte d'une série d'observations et d'expériences faites sur un Crabe non étudié encore à ce point de vue, le *Grapsus varius*.

En effet, il est impossible de saisir, dans les rochers qui forment son habitation sur les côtes sud de l'Océan, ce Crabe, agile dans sa fuite, par un ou même par plusieurs membres, car, si délicatement qu'on le tienne il vous abandonne dans les mains jusqu'à trois pattes à la fois et réussit à s'enfuir dans une faille inaccessible. Si on le saisit par le corps et qu'on l'attache par une patte, il a tôt fait de disparaître, à la différence des *Carcinus*, en abandonnant son membre. C'est bien là une autotomie *évasive* au premier chef; est-ce encore une autotomie réflexe?

A l'inverse de l'autotomie protectrice provoquée par des excitations violentes, celle-ci ne persiste pas après isolement de la masse ganglionnaire ventrale; elle semble bien nécessiter l'intervention des centres nerveux inférieurs, probablement des ganglions cérébroïdes.

Mais un fait permet de montrer nettement le caractère complexe de cette autotomie qui est probablement plus qu'un réflexe psychique au sens de Pavloff, qui doit être une réaction émotionnelle ou même un acte volontaire.

En effet, alors qu'il est si facile sur les lieux même, près du trou où s'offre un abri sûr, de provoquer la rupture spontanée des pattes, alors que cela est même si facile que la préhension en est rendue presque impossible et que les chasseurs de ces Crabes doivent renoncer à la pince pour adopter une pointe qui larde l'animal, il suffit de transporter ce dernier à quelques mètres sur terrain sec, ou dans une pièce close, pour ne plus obtenir, en général, l'autotomie que par excitations violentes.

L'autotomie évasive peut encore s'obtenir parfois au laboratoire, mais elle devient très rare, et il n'y a pas là un phénomène de fatigue ou de moindre vitalité.

Par suspension au-dessus d'un aquarium j'ai obtenu quatre fois sur sept l'abandon de la patte ou de la pince par des *Grapsus* qui échappaient ainsi à la mort après plusieurs heures de suspension, alors que les trois autres moururent en 5 jours sans avoir autotomisé.

Cette influence de l'habitat sur la réaction et sa rapidité plus grande lorsque le danger est plus imminent, et les chances de fuite improbables, tout cela semble bien impliquer l'intervention du psychisme.

Superposée à l'autotomie protectrice réflexe, on peut donc voir, chez certains Crabes tout au moins, une autotomie évasive psychique, et cette

dernière est peut-être plus fréquente qu'on ne l'a cru, car certains faits permettraient d'admettre qu'elle peut exister parfois chez le *Carcinus mœnas*, seulement les conditions dans lesquelles on se plaçait pour mieux étudier le phénomène étaient faites pour en masquer une partie.

En tout cas, l'autotomie protectrice est toujours sous la dépendance de la masse ganglionnaire ventrale, avec contrôle probable des ganglions cérébroïdes.

L'autotomie évasive, elle, dépend essentiellement des ganglions supérieurs et n'exige que comme relais nécessaires les centres de la masse ventrale.

HISTOLOGIE. — *Structure des nerfs sectionnés dans une évolution strictement physiologique*. Note (¹) de M. **N.-A. Barbieri**, présentée par M. Edmond Perrier.

La ligature très serrée pratiquée dans la partie médiane d'un nerf frais déplace le neuroplasma qui prend aux bouts libres de ces segments la forme de ménisques convexes. Ces ménisques de neuroplasma ne présentent ni fibrilles nerveuses ni fibrilles conjonctives, mais ils ont le même aspect hyalin et granuleux du protoplasma des cellules médullaires isolées, écrasées et étudiées par les mêmes méthodes (matières colorantes et mélange d'acide osmique et bichromate de potassium).

1° Sur des lapins, je pratique au cou une ligature très serrée de deux nerfs vagues. Les lapins meurent tous dans 24 heures. L'examen histologique a montré que la partie des vagues comprise dans la ligature était formée par les gaines neurales (gaines de Schwann) complètement vides. Ces vagues gardaient leur parfaite continuité anatomique; mais la discontinuité du neuroplasma, produite par la ligature, avait été suffisante pour amener la mort chez les lapins.

2° Chez un lapin, en évitant la suppuration, je sectionne successivement, dans un intervalle de 30 en 30 jours, le médian de droite, le médian de gauche, le sciatique de droite, le sciatique de gauche.

Chez un deuxième lapin je sectionne, tout en évitant la suppuration, dans un intervalle de 30 en 30 jours, le sciatique de gauche, le sciatique de droite, le médian de gauche, le médian de droite. Je laisse une distance d'environ 15^{mm} entre les bouts de nerfs sectionnés. Cinq mois après les premières opérations exécutées, j'ai établi le contrôle physiologique et histologique. Les nerfs présentent les lésions comprises entre

(¹) Présentée dans la séance du 3 juin 1907.

30 et 150 jours. J'ai constaté que tantôt un nœud fibreux réunissait les deux bouts de nerfs sectionnés, tantôt ces bouts ne s'étaient pas réunis et, dans ce cas, les deux bouts présentaient un renflement olivaire. La prolifération conjonctive commence par se manifester aux deux bouts des nerfs sectionnés et, en augmentant toujours, finit, dans certains cas, par réunir à l'aide d'un nœud fibreux les bouts quelque peu éloignés du nerf sectionné. Dans d'autres cas, cette prolifération conjonctive s'arrête et couvre d'une capsule conjonctive, à forme olivaire, les bouts de nerfs séparés. Le nerf conserve son aspect nacré jusqu'à son origine médullaire, mais il perd son aspect nacré dans sa partie périphérique.

La stimulation du bout central, pratiquée en écrasant doucement ce bout, à l'aide d'une pince, a provoqué toujours chez les lapins des manifestations évidentes de douleur. La stimulation du bout périphérique et du nœud fibreux faite dans les mêmes conditions ne provoque pas de douleur. J'enlève les huit nerfs (médians et sciatiques) avec leurs bouts libres ou réunis, et je les laisse longtemps dans un mélange d'acide osmique et bichromate de potassium (1).

J'ai trouvé, tout le long de la partie périphérique des nerfs sectionnés, les lésions caractéristiques de la dégénérescence. Le contenu de chaque tube nerveux d'abord se segmente, chaque segment se conforme en gouttelettes, les gouttelettes deviennent de plus en plus petites et finissent par se résorber. Le conjonctif des gaines neurales est coloré en jaune par le bichromate de potassium et les gouttelettes qui gardent encore les dernières traces des composants chimiques du neuroplasma se colorent en noir par l'acide osmique (2).

Les nerfs sectionnés depuis leur origine jusqu'aux bouts centraux gardent leur structure normale, à savoir un ensemble des tubes nerveux, qui ont tous un égal diamètre, et qui sont tous différemment tressés entre eux. Chaque tube nerveux est constitué d'une gaine conjonctive et d'un contenu microscopiquement homogène ou neuroplasma (3).

3° Chez un lapin, je sectionne au cou le vague de gauche et je provoque la suppuration ; trois mois après l'opération, les deux bouts du vague s'étaient réunis par un nœud fibreux. La partie du vague comprise entre l'origine et le bout central présentait la dégénérescence rétrograde.

4° Chez un chien, je sectionne les racines antérieures de la IVe et V^e sacrée du côté gauche; chez un autre chien, je sectionne les racines postérieures de la IVe et V^e sacrée

---

(1) Le mélange se compose de 95 parties d'une solution 1 pour 100 d'acide osmique et de 5 parties d'une solution 4 pour 100 de bichromate de potassium. Les nerfs sont dissociés dans la glycérine et montés dans la glycérine.

(2) *Comptes rendus,* 5 juin 1905.

(3) *Comptes rendus du XIIIe Congrès international de Médecine,* Paris, 1900, *section de Physiologie,* p. 164. — *Comptes rendus du XIVe Congrès international de Médecine,* Madrid, 1903, *section de Physiologie.* — BARBIERI, *Le rôle du tissu nerveux,* p. 240 et 241, et *Neuvième réunion de l'Association des Anatomistes,* Lille, 1907.

du côté gauche. Je ne puis pas éviter la suppuration. Les racines antérieures et postérieures présentaient la dégénérescence rétrograde.

5° Chez un cobaye, je sectionne la moelle dorsale et je constate que les lésions dégénératives s'étendaient également au-dessus et au-dessous de la section.

6° Chez un lapin, je sectionne au cou le vague de gauche. J'évite la suppuration, Après trois mois, je constate que les deux bouts du vague sont réunis par un nœud fibreux. Je sectionne au cou le vague de droite et le lapin meurt dans les 24 heures. La partie périphérique du vague de gauche était dégénérée; la partie centrale était normale.

7° Au congrès de Physiologie de Bruxelles (1904), j'ai présenté deux chiens auxquels j'avais enlevé les ganglions de la IIIe, IVe et V^e sacrée de gauche et pratiqué la suture des racines médullaires aux nerfs mixtes correspondants. Le contrôle physiologique fait dans le Congrès et trois mois après l'opération a montré qu'il y avait conductibilité électrique au-dessous et au-dessus de la suture nerveuse établie ([1]). Dans des cas analogues, j'ai constaté qu'il n'y a pas de dégénérescence descendante et rétrograde.

De toutes ces expériences il me semble résulter que :

1° Il n'existe pas une autorégénération des nerfs;

2° Dans une évolution strictement physiologique, (*a*) le bout périphérique d'un nerf sectionné reste inexcitable et dégénère toujours; (*b*) le bout central ne régénère pas, mais il est excitable et il garde sa structure normale. Si la suppuration se manifeste, la partie centrale de tout nerf divisé, y compris les racines postérieures, est atteinte de dégénérescence rétrograde. Il y a régénérescence du bout central de tout nerf divisé, y compris les racines postérieures, toutes les fois que la suture d'un nerf divisé se fait par première intention. Si les bouts d'un nerf divisé se soudent tardivement, la suture est faite par une prolifération plus ou moins intense de conjonctif.

MÉDECINE. — *Sur un nouveau procédé de diagnostic expérimental de la tuberculose*. Note de M. H. VALLÉE, présentée par M. E. Roux.

Poursuivant les recherches que j'ai entreprises sur les conditions de la cuti-réaction des animaux tuberculeux provoquée par les scarifications imprégnées de tuberculine, j'ai étudié l'influence de divers facteurs sur l'apparition de ce phénomène.

([1]) *Congrès de Physiologie de Bruxelles*, 1904 (*Archives internationales de Physiologie*, t. II, fasc. 1 et 2, p. 40 et 41).

Les réactions les plus nettes sont fournies par les scarifications qui, intéressant l'épiderme et une faible épaisseur du derme, donnent un léger suintement sanguin. Les scarifications s'entourent de très beaux bourrelets œdémateux dès la trente-sixième heure, qui deviennent ensuite d'aspect papuleux. La réaction est alors parfois si intense que son aspect rappelle celui des lésions de tuberculose verruqueuse de la peau humaine. En se flétrissant, les papules fournissent des squames épidermiques adhérentes, dont l'arrachement, quelquefois douloureux, laisse à nu une surface suintante. Ces altérations persistent le plus souvent durant de longs jours; la réaction conserve alors toute sa valeur démonstrative durant 10, 15 ou 20 jours.

Les scarifications tuberculinisées, qui intéressent trop profondément le derme, aboutissent à la production d'une cuti-réaction très nette encore, mais d'un type différent de la précédente : l'épaississement, l'induration œdémateuse, avec vive sensibilité de toute la région cutanée scarifiée, constituent ici les signes prédominants.

La cuti-réaction n'est pas nettement obtenue chez les tuberculeux (cobayes, bovidés ou chevaux) si l'on se contente de badigeonner de tuberculine une région cutanée encore sous le *feu du rasoir,* mais non scarifiée; la mise au contact avec la tuberculine des couches profondes de l'épiderme et superficielles du derme paraît indispensable à la manifestation de la cuti-réaction. La netteté de celle-ci est parallèle à celle de la réaction consécutive aux inoculations hypodermiques de tuberculine. Les plus belles cuti-réactions sont offertes par les sujets qui réagissent avec une grande intensité à cette dernière intervention.

Les Bovidés tuberculeux semblent inaptes à fournir, de façon constante, des cuti-réactions en série si plusieurs semaines ne séparent pas deux opérations successives. De huit animaux cuti-réactionnés avec résultats positifs, puis sollicités à nouveau huit jours plus tard, un seul a répondu nettement; chez les sept autres, le résultat fut nul ou d'interprétation malaisée.

Ainsi que je l'ai exposé précédemment ([1]), la cuti-réaction se dessine fort mal ou même n'apparaît pas chez les sujets tuberculeux qui reçoivent de la tuberculine en même temps, et par la voie hypodermique et par scarification. De même l'injection sous-cutanée de tuberculine pratiquée 1, 2 ou 3 jours, avant la recherche de la cuti-réaction, entrave la manifestation de celle-ci.

Tout au contraire, chez cinq Bovidés tuberculeux en pleine cuti-réaction depuis 5 jours, l'inoculation sous-cutanée de tuberculine m'a fourni de superbes réactions thermiques.

Enfin, j'ai constaté, comme Wolff-Eisner, que l'introduction, dans l'œil d'un sujet tuberculeux (cheval ou bœuf), d'une trace de tuberculine diluée dans du sérum physiologique, provoque, à compter de la douzième à la vingtième heure, une réaction oculaire d'une netteté parfaite ([2]). On relève

([1]) *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1243.

([2]) *Berliner klinische Wochenschrift,* n° 22, 3 juin 1907.

alors un ptosis léger, du larmoiement, de l'œdème, de la congestion vive et parfois des ecchymoses de la conjonctive, souvent aussi l'émission de caillots purulents. Comme celui de la cuti-réaction, ce phénomène est durable et persiste pendant plusieurs jours. Alors qu'il est pleinement démonstratif, l'animal fournit encore de fort belles réactions à la tuberculine inoculée sous la peau. La réaction oculaire est d'autant plus aisément appréciable que la comparaison de l'œil sollicité à celui du côté opposé rend le phénomène plus saisissable. Chez le cobaye tuberculeux, la réaction oculaire reste cependant bien obscure. En aucun cas, je n'ai observé dans les mêmes conditions un phénomène analogue sur les sujets sains.

Cette réaction oculaire ne présente qu'un intérêt diagnostique restreint. La douleur et les conséquences qui peuvent en résulter feront écarter sa recherche en médecine humaine; de même que nous ne saurions l'utiliser systématiquement en médecine vétérinaire, en raison des facilités de la simuler.

Mais comme phénomène biologique, l'intérêt de la réaction oculaire est comparable à celui de la cuti-réaction. L'une et l'autre réaction autorisent d'intéressantes interprétations du mode d'action de la tuberculine, tandis que la méthode des scarifications fournit un nouveau procédé d'administration de la tuberculine dans un but thérapeutique.

GÉOLOGIE. — *La Géologie du Sahara central.* Note de M. R. Chudeau.

L'Archéen forme, surtout vers l'Ouest, quelques massifs importants : El Eglab, Ad'ar' des Iforas, contreforts occidentaux de l'Ahaggar. Son rôle s'atténue vers l'Est.

Le Silurien, d'ordinaire métamorphique, occupe des surfaces beaucoup plus considérables; en négligeant les lambeaux archéens, on peut dire qu'il couvre toute la partie du Sahara comprise entre les Tassili du Nord et ceux du Sud; il reparaît au nord du Mouydir Ahnet (Bled el Mass, Haci El Kheneg, etc.); on le retrouve dans l'Ad'ar' des Iforas et l'Aïr; il affleure auprès de Zinder, le long du Niger, depuis Niamey jusqu'à Ansongo, ainsi qu'à Tosaie. D'après les renseignements qu'a bien voulu me communiquer le lieutenant Barberac, on le suit sous le sable, de Tosaie à Hombori. Le lieutenant Mussel a revu, près d'El Eglab, le Silurien signalé par Lenz; plus récemment il a reconnu le même terrain entre Taoudeni

et Thihaïa, ainsi qu'à l'ouest du Touat (*Bull. du Comité de l'Afrique française*, 1905-1907). A part les schistes à graptolithes du Tindesset (HAUG in FOUREAU, *Documents scientifiques*, 1905) et d'Haci el Kheneg (FLAMAND, *Comptes rendus*, 3 avril 1905), dont les relations avec le reste du Silurien ne sont pas connues, aucune assise silurienne au Sahara ne s'est montrée jusqu'à présent fossilifère.

Au point de vue tectonique, le Silurien est très plissé et le plus souvent relevé verticalement; la direction dominante des affleurements est Nord-Sud. Haug (*Comptes rendus*, 7 août 1905) et moi (*Comptes rendus*, 2 oct. 1905) avons déjà signalé l'existence de cette chaîne calédonienne. Les massifs anciens, dans la région que j'ai vue tout au moins, semblent avoir formé lors du Silurien un groupe de terres basses plutôt qu'un continent à relief marqué : c'est ce que semblent indiquer la fréquence des ripple-marks dans les quartzites et l'absence de poudingue à la base du Silurien. Dans ces conditions, il est excessif de parler, comme je l'ai fait dans la Note précitée, d'une zone de plissements huroniens.

Depuis la fin du Silurien, le Sahara central est un pays de régime tabulaire; le Dévonien dans le Tassili des Azdjer, le Mouydir et l'Ahnet est horizontal. Les Tassili du Sud n'ont été vus par moi que dans la région d'In Azaoua et au voisinage de l'Ad'ar' des Iforas; plus récemment dans la tournée à Taoudeni du colonel Laperrine, M. Mussel (*loc. cit.*) a suivi ces plateaux, toujours constitués par les grès dévoniens horizontaux jusqu'à Achourat. Dans l'Ad'ar' Tmarr (Mauritanie), A. Dereims a rencontré des grès à Spirifères plongeant tout au plus d'une quinzaine de degrés vers l'Est (renseignement verbal).

Bien que l'on ne puisse parler de plissements hercyniens dans cette partie du désert, il importe de noter qu'auprès de Taoudeni, les calcaires carbonifères qui constituent la Hammada el Haricha sont indépendants du Dévonien et reposent directement sur le Silurien (Mussel).

On peut aussi remarquer que le Carbonifère, qui accompagne le Dévonien dans les Tassili du Nord et dans les Oasis, fait défaut dans la majeure partie des Tassili du Sud.

Les plissements hercyniens paraissent ne pas dépasser la chaîne d'Ougarta, le Djebel Heïrane et le Touat vers l'Ouest; leur limite Sud se tient entre le Tidikelt et le Mouydir-Ahnet.

Toutefois au sud de l'Ad'ar' des Iforas (E.-F. Gautier) et auprès de Labezzanga (100^{km} S.-E. de Gao) des grès et des ardoises peut-être dévoniennes, certainement primaires et postsiluriennes, ont été nettement plissées (apophyse hercynienne?).

L'histoire du début des temps secondaires est très obscure. Sous les calcaires cénomaniens du Tadmayt comme sous les marnes turoniennes du Damerghou, apparaissent en concordance de puissantes assises de grès

(grès à sphéroïdes, grès du Tegama) renfermant quelques bancs d'argiles parfois gypsifères. Les renseignements indigènes et les indications de Barth et de von Bary permettent de croire que les grès du Tegama sont continus entre l'Aïr et Bilma. M. Mussel a pu suivre les grès à sphéroïdes jusqu'au sud de Taoudeni : la falaise de Lernachich, où ils sont riches en argiles gypsifères, à été recoupée à 100^{km} plus à l'Ouest par le capitaine Cauvin (Cortier, *La Géographie*, t. XIV, 1906, p. 317). La zone des puits profonds du nord du Niger paraît bien correspondre à celle du Tegama. Dans la région intermédiaire il semble que le même terrain se continue sous le Crétacé supérieur et l'Éocène; du moins il y a des puits de 30^{m} à 60^{m} qui ne font défaut que lorsque l'Éocène est bien développé.

Cette importante formation continentale, que l'on suit d'une façon à peu près continue du sud de l'Algérie au Soudan, peut être attribuée en gros au Crétacé inférieur, bien qu'elle ait pu commencer à se former beaucoup plus tôt.

Ce Crétacé inférieur et les terrains plus récents (Crétacé supérieur, Éocène) qui le recouvrent au Soudan et au Tadmayt sont restés horizontaux; ils n'ont reçu que le contre-coup atténué des mouvements orogéniques qui, autour de la Méditerranée, donnaient naissance au système alpin; contre-coup suffisant cependant pour rajeunir le relief du Sahara central et permettre la manifestation des importants phénomènes volcaniques qui ont caractérisé la fin des temps tertiaires dans l'Aïr, l'Ahaggar et à In Zize.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du terrain carboniférien aux environs de Taoudeni* (Sahara sud-occidental). Note de M. **G.-B.-M. Flamand.**

Au cours de la très remarquable tournée conduite, il y a quelques mois, par M. le lieutenant-colonel Laperrine, du Touat à Taoudeni par Achourat, M. le lieutenant d'artillerie Mussel fut chargé du relevé géologique de la route suivie; à son retour, cet officier voulut bien me soumettre les échantillons qu'il avait recueillis, et l'on comprendra l'intérêt scientifique qu'ils présentent, si l'on remarque que la plus grande partie de l'itinéraire traverse des régions où n'avaient point pénétré jusqu'ici d'Européens et que, pour les environs mêmes de Taoudeni, non loin duquel passèrent deux célèbres voyageurs, René Caillié (1823) et Oskar Lenz (1880), on ne possédait point de données précises : le premier ne se trouvant pas

dans des conditions favorables à des observations de cet ordre, le second, voyageant de nuit et, peu libre de ses mouvements, n'avait pu consigner que des indications très générales sur la présence des terrains paléozoïques dans cette partie du Sahara (1). Il ne sera question, dans la présente Note, que des matériaux paléontologiques provenant de la région immédiate de Taoudeni (Agorgott).

D'après les observations de M. le lieutenant Mussel, on peut établir dans les assises des environs de cette saline, de la base au sommet, la succession suivante : A, substratum quartzo-schisteux en discordance avec les couches supérieures; B (épaisseur non déterminée), calcaire gris à *Productus*, passant par place à des calcaires gréso-ferrugineux à facies de grauwacke; C, 1° calcaires rosés sans fossiles (épaisseur 15^m à 18^m); 2° calcaires violacés sans fossiles (épaisseur 10^m); D, calcaires violets fossilifères (épaisseur 3^m); E, couches siliceuses (épaisseur $0^m,60$, manquent parfois); F, enfin au-dessus et en discordance, dépôts gréseux rouges constituant les gour (Gara Zéramna) dont l'âge reste indéterminé, secondaire ou tertiaire? (grès rouges d'O. Lenz). L'ensemble se développe en longs plateaux (Hammada el Aricha) à bombements anticlinaux fortement découpés par l'érosion.

Les FOSSILES, qui appartiennent aux assises B, D, E, proviennent de la Hammada-el-Aricha entre le puits d'El' Biar et Taoudeni, et entre ce dernier point et Tni-Haïa. Ce sont des POLYPIERS :

Lithostrotion irregulare Phill, siliceux; de la Hammada el Aricha : *Lithostrotion Martini* Milne-Edwards et J. Haime; des CRINOÏDES, articles de tiges de crinoïdes (*Poteriocrinus?*), tous cylindriques, sporadiques ou inclus dans un calcaire gréseux à Spirifères, entièrement comparables à ceux de l'Egueli et de l'Erg d'Issaouan rapportés par F. Foureau, ainsi qu'à ceux de la vallée de la Zousfana et du Tidikelt; des BRACHIOPODES : *Productus semireticulatus* Martin, espèce représentée par des exemplaires bien caractérisés, entre El' Biar et Tni-Haïa; *Productus* aff. *africanus* Stache, représenté par deux valves séparées, entre El' Biar et Tni-Haïa; *Productus* aff. *Flemingi* Sowerby, associé aux *Productus semireticulatus*, de la même localité; *Spirifer* (*Syringothyris*) aff. *cuspidatus* Martin en fragments très frustes empâtés dans une gangue calcaire; *Spirifer* sp. ind. *Dielasma* sp. entre El' Biar et Tni-Haïa; des LAMELLI-

(1) OSK. LENZ, *Timbuktu. Reise durch Marokko, die Sahara und den Süden*, 2. Bd., Leipzig, 1884; *cf.* 2. Bd., p. 47-85. — Voir également la Carte géologique du Sahara au $\frac{1}{12500000}$, publiée par Lenz dans les *Mitteilungen* de Petermann, pl. I, 1882. — Cf. G. STACHE, *Fragmente einer Afrik. Kohl.*, etc. (Bd. XLVI des *Denk. d. math. nat. Kl. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien*, 1883, p. 372 et 411).

BRANCHES des genres *Edmondia? Cardiomorpha* sp.(?) très douteux; des moules internes de GASTROPODES.

Conclusions. — Quoique le nombre des fossiles que nous venons d'énumérer soit bien restreint, que leur état de conservation soit des plus médiocres et que, par suite, pour quelques-uns [Sp. (*Syringothyris*) aff. *cuspidatus* Martin et *Productus* aff. *africanus* Stache], la détermination spécifique reste discutable, on peut néanmoins conclure de l'étude de l'ensemble de cette faunule, entièrement marine, qu'elle est nettement *carboniférienne;* c'est là une conclusion d'un haut intérêt, car on restait, pour cette région, dans l'ignorance absolue de l'attribution exacte de ces *calcaires paléozoïques* qu'avait signalés le Dr Lenz. Toutefois, nous pensons, mais sans être nullement affirmatif, que telle quelle cette faunule présente assez de traits communs avec d'autres gisements sahariens pour qu'on puisse avec vraisemblance l'attribuer stratigraphiquement au Carboniférien inférieur (couche B), Dinantien-Viséen; en effet, si *Productus semireticulatus* se rencontre à tous les niveaux du Carboniférien, par contre *Spirifer* aff. *cuspidatus*, *Lithostrotion irregulare*, *Lithostrotion Martini* appartiennent respectivement, le premier au Tournaisien, les seconds au calcaire de Visé et au Mountain limes stone; les calcaires inférieurs de Taoudeni seraient alors l'équivalent des couches d'Igli et du Dj. Béchar; quant à *Productus* aff. *africanus*, qui appartient à une formation lithologiquement différente, il indiquerait un niveau plus élevé, et l'on retrouverait peut-être ici l'horizon de l'Erg d'Issaouan défini par M. E. Haug (*Mission saharienne*); mais on ne saurait insister davantage sur ces considérations avec les seuls matériaux analysés.

On comprend toute l'importance de ces nouvelles observations sur le Sahara sud-occidental. Chaque découverte faite dans ces régions vient restreindre la zone cristalline supposée tout d'abord d'une étendue immense, et la présence du terrain carboniférien à Taoudeni, en indiquant l'existence d'un pendage méridional de l'anticlinal paléozoïque à axe granito-quartziteux de l'Iguidi et d'El Glab (*cf.* Lenz, ainsi que l'exploration de M. le capitaine Flye Sainte-Marie, et communication verbale de M. le lieutenant Mussel), vient combler une partie de la grande lacune existant entre les zones anthracolithiques africaines, celle du Sahara et celles, soupçonnées, du Congo et du Kouilo (A. DE LAPPARENT, *Géologie*, 5e éd., p. 916; *cf.* BARRAT, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 758).

On ne saurait trop remercier M. le lieutenant-colonel Laperrine, dont la contribution à l'étude du Sahara central est depuis quelques années véri-

tablement considérable, et M. le lieutenant Mussel pour l'intérêt qu'il a pris à recueillir ces si précieux matériaux scientifiques. C'est à ces officiers que nous sommes redevables d'être fixés sur ce point important de la Géologie saharienne.

GÉOLOGIE. — *Les éruptions posthelvétiennes antérieures aux volcans récents dans le nord-ouest de la Sardaigne.* Note de M. **Deprat**, transmise par M. Michel Lévy.

Dans une Note antérieure, j'ai succinctement décrit les formations volcaniques les plus récentes de Sardaigne, caractérisées par les volcans et les coulées du Logudoro. Antérieurement à cette période, mais postérieurement au dépôt de l'Helvétien [1], l'activité volcanique donna naissance à des coulées parfois très importantes de roches basiques se groupant dans les labradorites et les basaltes, surtout développées dans la région de l'Anglona. Dans cette partie du nord-ouest de la Sardaigne, elles se sont épanchées par la grande faille que j'ai déjà signalée et sur laquelle s'établit plus tard plus au Sud la ligne des volcans qui s'étend du cône de Monte Massa à Bonorva.

Les roches produites par ces éruptions peuvent être rangées en trois groupes : le premier, caractérisé par des basaltes holocristallins remarquablement riches en pyroxènes et en péridot, d'un faciès très spécial, tout à fait différents de ceux qui feront plus tard éruption dans le Campo d'Ozieri et le Logudoro ; le second comprend des labradorites augitiques ; le troisième est caractérisé par une abondance frappante d'hypersthène et comprend des labradorites et des basaltes.

I. *Groupe des basaltes de Montresta et de Seda Oro.* — Près de Montresta s'étend, sur les masses d'andésites antémiocènes, une coulée très intéressante d'un basalte porphyroïde, riche en beaux cristaux d'augite vert atteignant 8^{mm} et en péridot en cristaux bien terminés, appartenant au premier aussi bien qu'au deuxième temps. J'ai recueilli, dans les druses de ce basalte, de magnifiques cristaux de *chabasie* montrant le rhomboèdre $p(001)$ avec macles par pénétration, de beaux groupements de *stilbite* et des cristaux parfaitement formés de *heulandite.* J'étudierai ultérieurement ce remarquable gisement de zéolites, un des plus beaux que j'aie rencontrés en Sardaigne.

J'ai étudié aux environs de Tiesi un centre volcanique complètement ruiné, occu-

[1] Il est impossible d'être plus précis, car jusqu'à présent on ne connaît pas dans cette région de formations plus récentes que cet étage.

pant l'emplacement des monts de Seda Oro (553^m), installé sur l'effondrement du Campo Giavesu. Ce volcan détruit montre encore par endroits des restes de tufs et de cendres. Il a donné naissance à des basaltes très riches en péridot, contenant parfois des sels de cuivre et à des roches noires constituées par un groupe de curieux basaltes aberrants, formés d'un premier temps représenté par d'énormes cristaux de péridot et d'augite prédominants, avec peu de plagioclase; un deuxième temps formé de gros microlites de plagioclase (labrador basique), d'augite et de péridot remplit leurs intervalles. Cette roche est éminemment magnésienne et calcique. J'en donnerai plus tard les caractéristiques précises en lui donnant le nom spécial que réclame sa structure toute particulière.

II. *Labradorites augitiques.* — Simplement émises par des fissures, ces roches, qui ne présentent aucune particularité minéralogique, sont bien développées dans l'Anglona, aux environs d'Ozilo. J'en ai étudié de très beaux types sous Ozilo, vers Sassari, entre Ozilo et Nulvi, entre Nulvi et Ploaghe. Ce sont des roches généralement sombres, franchement porphyroïdes, dont le premier temps montre de gros cristaux d'augite et de plagioclase basique enveloppés par des microlites très petits de même composition. Ces roches passent à des basaltes par adjonction de rares cristaux de péridot au premier temps. On les observe en coulées ou en filons.

III. *Labradorites et basaltes à hypersthène.* — Je ne puis m'étendre ici sur les différents groupes que j'ai étudiés. J'indiquerai simplement les données suivantes. Il faut distinguer d'abord un groupe de labradorites d'un noir foncé, bien développées, au nord de Nulvi, dans la région de Tergu et du Monte Gionannalis, à Piona Ederas, surchargées d'hypersthène en petits cristaux nets, très ferrifère, fortement polychroïque. On les retrouve près de Chieramonti, dans la gorge de Rio Enas de Concas, sous Ponta Corales, où elles sont en filons, et dans le Gran Sassu. Je les ai revues à l'est de Bonorva, en filons près de Rebeccu.

Un autre groupe montre des labradorites à augite et hypersthène; souvent un cristal d'hypersthène s'éteignant en long se montre enveloppé d'augite à extinction oblique. Ces roches, généralement porphyroïdes, montrent des phénocristaux d'hypersthène magnifiques. Elles passent souvent à des basaltes par adjonction de péridot microlitique et en phénocristaux, notamment au nord de Nulvi.

Enfin, on observe une belle série de basaltes à hypersthène dans la région comprise entre Chieramonti, Ploaghe et le Gran Sassu, c'est-à-dire dans la partie méridionale de l'Anglona. Ce sont des roches en général gris bleuâtre qui, au microscope, montrent de rares phénocristaux de plagioclase, d'hypersthène, d'augite et de péridot rubéfié dans un magma microlitique très fin de plagioclase, augite et péridot. Bien développées dans la région du Rio Ranchida, ces roches sont parfois en relation avec des amas scoriacés près des fentes de sortie.

Toutes les roches que nous venons de signaler ont été émises par fissure et nulle part ne sont en relations avec des appareils volcaniques.

Tous les faits précédents sont entièrement nouveaux. Il nous a paru intéressant surtout de mettre en lumière l'importance des labradorites et des basaltes à hypersthène.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la trombe du 22 mai 1907 dans le département du Loiret*. Note de M. **Maillard**.

Le mercredi 22 mai de cette année 1907, un ouragan d'une grande violence s'abattait sur la commune de La-Ferté-Saint-Aubin (Loiret). Dès le soir du même jour, l'opinion publique, se rappelant les ruines occasionnées à Cravant par la trombe du 4 juillet 1905, attribuait au même phénomène météorologique les dégâts causés à La Ferté; elle exagérait l'étendue du désastre, mais elle ne se trompait pas sur sa cause.

L'ouragan possédait bien, en effet, le double mouvement des cyclones, mouvement de translation, mouvement de gyration; de plus, au milieu des effets dus à la violence de ces deux mouvements, nous en avons constaté d'autres, dus à un abaissement subit et considérable de la pression atmosphérique sur le passage de la bourrasque. Ce sont des phénomènes de *happage*, comme ceux que nous avons observés à Cravant et signalés à l'Académie des Sciences (¹).

La trajectoire a pour direction générale une ligne Sud-Nord; à la fin de sa course seulement, l'ouragan décrivit une demi-circonférence, qui donne à l'ensemble la forme d'un point d'interrogation retourné (S) et d'une longueur de 2^{km} environ. Le mouvement de rotation, sans être nettement accusé, n'en est pas moins certain. Plusieurs habitants ont vu se former la trombe : deux gros nuages noirs rasant les toits, l'un venant de l'Est, l'autre du Sud, produisirent à leur rencontre « *une espèce de cheminée d'usine* », dit l'un des observateurs, dans laquelle on vit bientôt tournoyer des débris de toute sorte. Deux ardoises d'un même toit, situé à droite de la route qui traverse la ville du Sud au Nord, vinrent s'implanter, l'une dans la devanture de chêne d'un magasin, à l'ouest; l'autre, dans l'enseigne d'un commerçant, à l'est de cette route; toutes deux à une profondeur de 4^{cm}, ce qui suppose une vitesse de 150^{m} au minimum. Il en fut de même d'une toiture de zinc, qui se sépara en deux parties et dont les deux feuilles tombèrent, la première à droite, la seconde à gauche de la trajectoire de translation. Sur le bord de la rivière du Cosson, les peupliers sont renversés têtes contre têtes, etc.... Enfin le jardinier du château historique de Masséna et son aide virent les eaux du canal se soulever à 50^{m} d'eux, pour former un entonnoir dont la partie évasée s'élevait à la hauteur des arbres; c'était, disent-ils, comme le tourbillon de poussière qui court sur les routes, mais en bien plus grand; il se brisa bientôt et les éclaboussa de ses débris.

Le second genre de phénomènes est relatif à l'abaissement de la pres-

(¹) *Comptes rendus*, 6 novembre 1905.

sion atmosphérique sur le chemin de l'ouragan au moment de son passage; en voici des preuves certaines.

Çà et là apparaissent, découpés dans les toits, des cercles de 1^m à 2^m de diamètre; on dirait qu'une ventouse s'est posée sur la maison à cet endroit, laissant autour d'elle les ardoises intactes. Le nombre de vasistas de grenier enlevés par la trombe ne se compte pas, le plus souvent le reste du toit est indemne. Chez un cultivateur, c'est une grange qui s'ouvre de l'intérieur à l'extérieur en brisant sa barre de fermeture. Dans un jardin, une petite volière en forme de pagode se soulève du milieu d'un massif de verdure, sans le froisser, et retombe à 3^m de là à l'opposé de la direction du vent. Dans un hôtel, au premier étage, se trouve une chambre carrée dont le côté Nord est formé d'une simple cloison de briques sur champ qui la sépare de la cage de l'escalier qui monte au grenier. Quand le propriétaire, la tourmente passée (elle avait duré quelques secondes), voulut se rendre compte des dégâts causés, il trouva cette cloison renversée, couchée tout d'une pièce sur le palier de l'escalier. La trombe avait d'abord enlevé les vasistas du toit, puis fait le vide dans le grenier et dans l'escalier et le vase clos avait éclaté sous l'effort de la pression intérieure [1]. Il n'y pas à s'y tromper, un coup de vent n'a pu produire cet effet, car les fenêtres sont restées fermées, il n'y a pas un gravois dans la chambre, rien n'est dérangé ni sur les étagères, ni sur le lit, ni même sur la commode qui s'appuyait à la cloison renversée.

Quelle est la cause de cet abaissement de la pression? En quel point du tourbillon atteint-il son maximum? Quelle est la valeur de ce maximum?

Ici, comme à Cravant en 1905, l'absence de baromètre enregistreur nous met dans l'impossibilité de répondre aux deux dernières questions. On peut trouver dans les théories de MM. Teisserenc de Bort et Lasne réponse à la première.

M. J.-H. Vincent, à propos d'une Note récente de M. *Adolphe Minet* (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 428), fait observer qu'il a donné, dès 1902, dans le *Philosophical Magazine* (p. 110), une Règle pour la représentation parabolique des poids atomiques.

---

(1) Faut-il attribuer à la même cause les deux faits suivants? Dans un autre local, également clos, une glace se détache de la cheminée et saute au milieu de la chambre; sur cette cheminée se trouve un écrin renfermant une montre; le couvercle de l'écrin saute tout à coup brisant ses charnières et son fermoir, la montre reste au fond de la boîte.

M. Alfred Brust adresse un Mémoire intitulé : *Nouveau système d'aviation. Orthoptère-aéroplane Brust.*

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

A 4 heures trois quarts l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

A. L.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 3 juin 1907.

Atlas photographique de la Lune publié par l'Observatoire de Paris, exécuté par MM. M. Lœwy et P. Puiseux; 9e fascicule, comprenant : 1° *Études sur la topographie et la constitution de l'écorce lunaire* (suite); 2° Planche *i* : *Image obtenue au foyer du grand équatorial coudé;* 3° Planches XLVIII à LIII : *Héliogravures d'après les agrandissements sur verre de quatre clichés des années* 1900, 1902, 1903 *et* 1904. Paris, Imprimerie nationale, 1906. *Texte,* 1 fasc. in-4° et *Atlas,* 1 fasc. in-f°. (Présenté par M. M. Lœwy.)

Cartes publiées par le Service géographique de l'Armée :
Asie au $\frac{1}{1000000}$: *Pamir, Kachgar, Nour-Ata, Tachkent.*
Tunisie au $\frac{1}{100000}$: *La Skhirra, Nakta, Environs de Gafsa,* au $\frac{1}{50000}$.
Maroc au $\frac{1}{500000}$: *Fez, Tanger.*
Neuf feuilles in-plano.

Ministère des Travaux publics. Ports maritimes de France. *Notice sur le port de Saint-Nazaire,* par M. René Pocard-Kerviler; refondue et mise à jour par M. Mallat et M. Le Trocquer. Paris, Imprimerie nationale, 1906; 1 vol. in-4°.

Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. Direction du Travail. Service du Recensement. *Album graphique de la Statistique générale de la France. Résultats statistiques du recensement de* 1901. *Mouvement de la population. Résumé rétrospectif de l'Annuaire statistique.* Paris, Imprimerie nationale, 1907.

Contribution à l'étude de la faune malacologique des lacs Rodolphe, Stéphanie et Marguerite (matériaux de la Collection Maurice de Rothschild), par H. de Neuville et R. Anthony. (Extr. du *Bulletin de la Société philomathique de Paris;* 9e série, t. VIII, n° 6, 1906.) 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Sur deux nouvelles Antilopes de l'Afrique centrale, Cephalophus centralis nov. sp.; *Cephalophus æquatorialis* Maths sub-sp. *Bakeri* nov. sub-sp.; par MM. MAURICE DE ROTHSCHILD et HENRI NEUVILLE. Paris, Gauthier-Villars, 1907; 1 fasc. in-4°. (Hommage des auteurs.)

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 10 JUIN 1907.

Congrès des Sociétés savantes à Montpellier. *Discours prononcé à la séance générale du Congrès, le samedi* 6 *avril* 1907, par M. GASTON DARBOUX, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. Paris, Imprimerie nationale, 1907; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Sur deux Mémoires de Poisson relatifs à la distribution de l'électricité, par M. GASTON DARBOUX. (Extr. du *Bulletin des Sciences mathématiques.*) Paris, Gauthier-Villars, 1907; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

The Royal Society or science in the State and in the Schools, by Sir WILLIAM HUGGINS, with twenty-five illustrations. Londres, Methuen et Cie, 1906; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Sur le siphon chanteur, par G. VAN DER MENSBRUGGHE. Bruxelles, Hayez, 1907; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. de Lapparent.)

Théorie de l'équilibre d'une lame élastique soumise à une pression uniforme, par M. MARBEC. Toulon, 1905; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Les altérations nucléaires. Contribution sur la mort de la cellule, par JEAN MAUMUS. Paris, Bonvalot-Jouve, 1907; 1 vol. in-8°.

Sur les origines de la pomme de terre cultivée et sur les mutations gemmaires culturales des « Solanum » tubérifères sauvages, par ÉDOUARD HECKEL. Marseille, Barlatier, 1907; 1 fasc. in-4°.

De l'attraction et autres joyeusetés de la Science, par F. JOUSSEAUME. Paris, A. Maloine, 1907; 1 fasc. in-8°.

Revue de l'Électrochimie et de l'Électrométallurgie, paraissant chaque mois, nos 3, 4, 5, 1re année, 1907. Paris; 3 fasc. in-4°.

Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie : Classe des Sciences mathématiques et naturelles; janvier-mars 1907, nos 1-3. Cracovie, imprimerie de l'Université; 3 fasc. in-8°.

Bulletin of the Museum of comparative Zoölogy at Harvard College; t. LI, n° 1. Cambridge Mass., 1907; 1 fasc. in-8°.

Monthly weather review; t. XXXV, n° 1, 2, january and february 1907. Washington; 2 fasc. in-4°.

ERRATA.

(Séance du 3 juin 1907.)

Note de M. *Louis Henry,* Sur la dioxyacétone tétraméthylée :

Page 1201, lignes 4 et 5 par en haut, *au lieu de* Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'éther, l'alcool, etc., *lisez* Soluble dans l'eau et l'alcool, il se dissout moins aisément dans l'éther, etc.

(Séance du 10 juin 1907).

Note de M. *A. Leduc,* Application des formules relatives aux volumes moléculaires au calcul de la variation de la force élastique maxima de la vapeur d'eau avec la température :

Page 1261, ligne 2, *au lieu de* $\frac{dp}{dT}$, *lisez* $\frac{dT}{dp}$.